

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Estudo da influência do plasma de baixa pressão no comportamento mecânico das
uniões adesivas metal-borracha**

Autor: Tsai García Pérez

Orientador : Prof. Dr. Edison Bittencourt

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Campinas - São Paulo
Setembro, 2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

G165e García Pérez, Tsai
 Estudo da influência do plasma de baixa pressão no
 comportamento mecânico das uniões adesivas metal-
 borracha / Tsai García Pérez. --Campinas, SP: [s.n.],
 2010.

 Orientador: Edison Bittencourt.
 Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Adesão. 2. Plasma. 3. Superfície. 4. Polímeros.
 5. Alumínio. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade
 Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
 Química. III. Título.

Título em Inglês: Study of the influence of low pressure plasma on the mechanical
 behavior of rubber to metal adhesive joints

Palavras-chave em Inglês: Adhesion, Plasma, Surface, Polymers, Aluminum

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

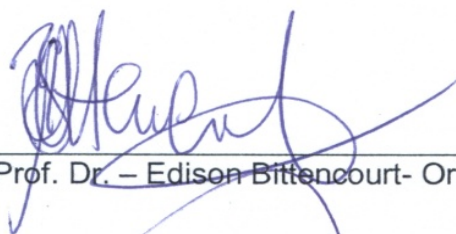
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Marcos Massi, Segundo Nilo Mestanza Muñoz, Sergio
Persio Ravagnani, Leila Peres

Data da defesa: 28/09/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Tese de Doutorado defendida por Tsai García Pérez e aprovada em 28 de setembro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. – Edison Bittencourt- Orientador



Prof. Dr. Marcos Massi



Prof. Dr. Segundo Nilo Mestanza Muñoz

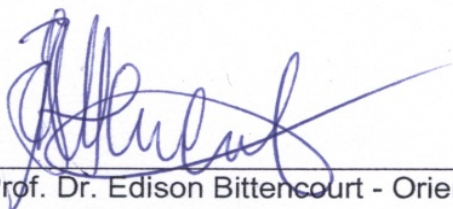


Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani



Profa. Dra. Leila Peres

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Doutorado em
Engenharia Química.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Edison Bittencourt', is written over a horizontal line.

Prof. Dr. Edison Bittencourt - Orientador

AGRADECIMIENTOS

A realização deste trabalho foi possível graças à ajuda, ao incentivo e à colaboração de muitas pessoas, às quais hoje desejo agradecer:

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt, pela sua orientação, sugestões e excelentes idéias.

À Dra. Zaida Jova e ao Dr. Vicente Becerra, pelos bons conselhos, pela amizade e pela generosidade.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química.

Ao Msc. João Vinicius Wirbitzki, pela ajuda fornecida em todos os momentos.

À Sandra e ao Daniel, pelo carinho de sempre.

Aos meus adorados filhos Raúl e Fernando, pela compreensão.

Ao meu querido esposo Raúl Peláez, pelo apoio, paciência e amor

Aos meus queridos pais, Martha e Manuel, sem os quais este resultado não teria sido possível.

Ao Brasil, pela generosidade e pela oportunidade de estudar nesta Universidade.

A Deus, que iluminou meu caminho, dando-me saúde e forças para trabalhar.

RESUMO

O presente trabalho enfoca processos de modificação de superfícies de alumínio e borrachas (neoprene e borracha butílica) para promover adesão entre estes dois materiais, e o estudo das uniões obtidas. Os procedimentos iniciaram-se com o tratamento das borrachas e com o processo de limpeza da superfície do metal, mediante o emprego de plasma de baixa pressão, utilizando argônio, oxigênio e misturas destes reagentes. Posteriormente, utilizou-se hexametildisiloxano para o tratamento superficial do metal. Depois, as peças de alumínio foram unidas com os elastômeros mediante o uso de um adesivo de cianoacrilato. Na avaliação dos procedimentos de limpeza e ativação da superfície do metal e das borrachas, foi estudada a influência dos diferentes parâmetros de operação sobre as características superficiais dos materiais tratados. As características das superfícies tratadas foram avaliadas por intermédio de análise goniométrica, espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura. A avaliação da adesão metal—borracha foi empreendida por meio de processos padronizados, como o *peel test*. O processo de limpeza por plasma de baixa pressão permitiu obter, para o alumínio, uma energia livre de superfície de $66,57 \text{ mN/m}$, o que equivale a um aumento de 99,6 %, se comparada com a mesma propriedade no material sem tratamento. O tratamento das borrachas com plasma aumentou o grau de molhabilidade da superfície, permitindo aumentar a força de adesão das uniões adesivas até 40% no caso do neoprene e até 25% no caso da borracha butílica. A presença de hexametildisiloxano no plasma contribuiu para o aumento da resistência mecânica das juntas adesivas estudadas. O processo desenvolvido possibilitou obter juntas adesivas com uma resistência de $22,4 \text{ kN/m}$, o que representou uma melhora de 75%, em comparação com a resistência de juntas produzidas com iguais materiais, mas sem aplicação do processo desenvolvido.

Palavras-chave: polímeros, alumínio, plasma, modificação de superfície, adesão.

ABSTRACT

This work involves surface modification of Aluminum and rubber surfaces (neoprene and butyl rubber) to promote bonding processes between these materials, as well as the study of the bonded joints. The process started with the rubber treatment and with a process to clean the aluminum surfaces by means of low pressure plasma. Argon, Oxygen or Argon/Oxygen mixtures were used as reagents. A surface treatment on the metal using Hexamethyldisiloxane was performed after that step. Next, the aluminum parts were bonded with the rubbers by means of cyanoacrylate glue. The influence of different plasma operating parameters on the surface's characteristics of the materials was studied during the evaluation of the cleaning, deposition, and activation steps. The characteristics of the surfaces were studied by means of goniometric analysis, FTIR, and SEM. The evaluation of the metal-rubber adhesion was performed by means of peel test. The results revealed that the cleaning process using low pressure plasma gives a surface energy on the aluminum of $66,57\text{mN/m}$, corresponding to an increase of 99,6% when compared with equal property in the material before the treatment. The plasma treatment on rubbers increased the adhesion force up to 40%, in the case of neoprene, and up to 25%, in the case of butyl rubber. The process promoted to acquire an important increase on the mechanical strength of aluminum-rubber bond of up to 22,4 kN/m, 75% higher than the strength of rubber-aluminum joints bonded without the application of the process.

Keywords: Polymers, plasma, aluminium, Hexamethyldisiloxane, surface modification, adhesion.

Sumário

AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS.....	xii
NOMENCLATURA.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. OBJETIVO GERAL	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Fenômeno de adesão	5
3.1.1. Vantagens e desvantagens das uniões adesivas.....	7
3.1.2. Planejamento da união adesiva	8
3.1.3. Mecanismos de adesão	9
3.1.3. Ângulo de contato	12
3.1.4. Teorias para calcular a energia de superfície	14
1.1.3. Medidas de adesão	17
3.2. Adesivos, aderentes e agentes de acoplamento	25
3.2.3. Características da borracha butílica.....	27
3.3. Métodos de modificação de superfície para obter adesão	30
3.3.1. Tratamentos de superfície tradicionais.....	30
3.3.2. Tratamento por plasma de baixa pressão	31
3.4. Adesão, Plasma e Radiação.....	51
3.4.1. Polímeros tratados com plasma.....	56
3.5. Caracterização das propriedades de superfície.....	58
3.5.1. Ângulo de contato goniométrico	58
3.5.2. Espectroscopia em Transformadas de Fourier (FTIR).....	58
3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	60
4.1. Materiais.....	60
4.2. Equipamentos usados	60

4.2. Método experimental.....	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
5.1. Estudo do processo de limpeza da superfície do alumínio com plasma de baixa pressão	67
5.1.2. Limpeza da superfície do alumínio com Ar ou O ₂	70
5.1.3 Limpeza da superfície do alumínio com misturas Ar/O ₂	73
5.2. Efeito da presença de HMDSO no plasma sobre a superfície do alumínio.....	92
5.2.1. Planejamento fatorial 2 ⁿ	92
5.2.2. Análise mudando um fator por vez.	97
5.2.3. Análise de FTIR	102
5.3. Modificação de superfície das borrachas utilizadas nas juntas adesivas.....	105
5.3.1. Estudo do efeito do plasma sobre a borracha butílica usando análise goniométrica.....	106
5.3.2. Estudo do efeito do plasma sobre o neoprene usando análise goniométrica.....	108
5.3.3. Análise das borrachas tratadas usando FTIR	110
5.4. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies modificadas	115
5.5. Análise do processo de adesão usando <i>Peel Test</i>	117
5.5.1. Resultados obtidos	120
5.5.2. Tipos de falha nas amostras estudadas.....	124
5.6. Análise de resultados.....	127
CONCLUSÕES	131
SUGESTÕES PARA PROXIMOS TRABALHOS.....	133
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	134

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 A ciência da adesão como ciência multidisciplinar	6
Figura 3.2 Interações na interface por: a) União molecular, b) atração eletrostática, c) interdifusão, d) ligação química, e) reação química com formação de novos compostos f) adesão mecânica.	9
Figura 3.3 Definição do ângulo de contato (θ) entre uma gota e uma superfície de um sólido.	12
Figura 3.4 Esquema de superfícies com diferente grau de molhabilidade	13
Figura 3.5 Esquema da carga de tração sobre a junta adesiva.....	18
Figura 3.6 Esquema da carga de corte sobre a junta adesiva	19
Figura 3.7 Esquema da carga de flexão sobre a junta adesiva	19
Figura 3.8 Esquema da carga de desprendimento sobre a junta adesiva.....	20
Figura 3.9 Esquema do teste de descascamento a) Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (ASTM D 1876 – 08) b) Standard Test Method for Peel or Stripping Strength of Adhesive Bonds (ASTM D 903-98).....	21
Figura 3.10 Esquema de teste ao esforço cortante (<i>Lap Shear</i>)	22
Figura 3.11 Esquema do <i>pull-off test</i>	23
Figura 3.12 Tipos de Falhas nas juntas adesivas a) Falha coesiva b) Falha coesiva perto da interface c) Falha adesiva d) Falha em forma de salto e) Falha no substrato.....	24
Figura 3.13 Composição química do metil cianoacrilato.....	25
Figura 3.14 Reação química no processo de cura do metil cianoacrilato	25
Figura 3.15 Molécula do cloropreno	26
Figura 3.16 Estrutura da borracha butílica	28
Figura 3.17 molécula do HMDSO	29
Figura 3.18 Esquema da bainha do plasma num reator RIE.	40
Figura 3.19 Interação dos diferentes parâmetros do plasma e sua influência no processo de etching.	43
Figura 3.20 Processo de limpeza com plasma a) Antes b) Após do tratamento.....	45
Figura 3.21 Esquema do processo de reactive ion etching (RIE).....	47
Figura 3.22 Esquema a) Processo de enxerto b) Processo de polimerização por plasma	49
Figura 3.23 Taxa de deposição em função da taxa do fluxo do monômero	50

Figura 4.1 Sistema de plasma a baixa pressão.	61
Figura 4.2 Goniômetro CAM 100 da KSV.	62
Figura 4.3 Limpeza da superfície do alumínio usando Plasma de Argônio.	64
Figura 4.4 Esquema das amostras usadas no teste de adesão.....	65
Figura 4.5 Esquema do <i>Peel or Stripping Strength Test</i>	66
Figura 5.1 Efeito do tempo sobre o ângulo de contato, usando Argônio (Pressão = 0.3 mbar, Potência = 60 W).....	68
Figura 5.2 Efeito da potência sobre o ângulo de contato usando 30% O ₂ , 70% Argônio (Pressão =0,8 mbar, tempo= 5min).....	68
Figura 5.3 Efeito da pressão sobre o ângulo de contato (Potência=60 W, tempo= 5min, 30% O ₂)..	69
Figura 5.4 Variação nos componentes polar e dispersivo da energia de superfície do alumínio com o tratamento por plasma de Argônio (amostra 1).....	73
Figura 5.5 Valores reais de ângulo de contato observados em função dos valores preditos.....	86
Figura 5.6 Gráfico dos Componentes dispersivo e polar da amostra 1 antes e após o tratamento...	91
Figura 5.7 Valores de ângulo de contato observados em função dos valores preditos	97
Figura 5.8 Ângulo de Contato com água deionizada vs pressão de HMDSO (0,4 mbar de Ar, 15 min, 40W)	98
Figura 5.9 Influência do tempo de tratamento no ângulo de contato (0,4 mbar de Ar; 0,06 mbar de HMDSO; 15 min).....	99
Figura 5.10 Influência da posição da amostra no ângulo de contato em amostras analisadas com diferentes parâmetros.	100
Figura 5.11 Força de adesão <i>versus</i> Tempo (0,4 mbar de Ar, 0,06 mbar de HMDSO, 40 W)	101
Figura 5.12 Força de adesão <i>versus</i> Pressão de HMDSO (0,4 mbar de Ar, 15 min, 40 W) ...	101
Figura 5.13 Espectro da superfície do alumínio tratado com plasma HMDSO/Ar (0,4 mbar Ar, 0,06 mbar HMDSO, 40 W, 15 min).....	103
Figura 5.14 Espectro da superfície do alumínio tratado com plasma HMDSO/Ar (0,4 mbar Ar, 0,08 mbar HMDSO, 40 W, 15 min).....	104
Figura 5.15 Espectro IR do neoprene antes do tratamento.....	111
Figura 5.16 Neoprene depois do tratamento (0,12 mbar de Ar, 0,48 mbar de O ₂ , 60 W y 2 min)..<	112
Figura 5.17 Espectro IR da borracha butílica antes do tratamento.....	114

Figura 5.18 Espectro IR da borracha butílica após o tratamento (0,27 mbar de Ar, 0,03 mbar de O ₂ , 60 W y 2min)	114
Figura 5.19 Microfotografia a) Alumínio não tratado b)Alumínio tratado com Ar e O ₂ (0,47 mbar de O ₂ ; 0,03 mbar de Ar; 60 W, 5 min) c) Alumínio tratado com HMDSO (0,4 mbar de Ar; 0,06 mbar de HMDSO; 40 W; 15 min)	116
Figura 5.20 Sequência do planejamento experimental usado para o análise de adesão	119
Figura 5.21 Falhas na junta adesiva alumínio – neoprene a) Vista do metal b) Vista da borracha.	125
Figura 5.22 Falhas na junta adesiva alumínio – borracha butílica a) Vista do metal b) Vista da borracha.....	126
Figura 5.23 Influência da porcentagem de O ₂ no comportamento dos componentes polares e dispersivos das amostras tratadas com plasma.....	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 Diferentes tipos de plasmas obtidos artificialmente	33
Tabela 5.1 Resultados do tratamento das superfícies usando substâncias puras (Ar ou O ₂).....	71
Tabela 5.2 Energia de superfície na superfície do substrato, antes do tratamento	72
Tabela 5.3 Energia de superfície na superfície do substrato, após o tratamento	72
Tabela 5.4 Variáveis e níveis usadas no planejamento experimental (5%-10% de O ₂).....	74
Tabela 5.5 Planejamento experimental com valores codificados.....	74
Tabela 5.6 Valores nominais usados no planejamento experimental.....	75
Tabela 5.7 Resultados do ângulo de contato medido com água deionizada, etileno glicol e di-iodo metano das amostras antes do tratamento	76
Tabela 5.8 Resultados do ângulo de contato medido com água deionizada, etileno glicol e di-iodo metano das amostras após o tratamento	77
Tabela 5.9 Energia de superfície antes e após o tratamento da amostra 2.	77
Tabela 5.10 Faixas das variáveis utilizadas na limpeza da superfície do alumínio com misturas Ar/O ₂ (de 10% até 30% de O ₂)	78
Tabela 5.11 Planejamento experimental para a análise de limpeza de superfície do alumínio com os valores codificados.....	79
Tabela 5.12 Planejamento experimental para limpeza do alumínio com os valores nominais.	80
Tabela 5.13 Análise goniométrica e energia da superfície antes do tratamento com plasma.	81
Tabela 5.14 Análise goniométrica após o tratamento de superfície com plasma.....	82
Tabela 5.15 Análise comparativa do ângulo de contato medido com água deionizada, antes e após o tratamento com plasma.	83
Tabela 5.16 Energia de superfície do substrato, antes e após o tratamento da amostra 10 segundo a teoria de Fowkes e Wu.....	84
Tabela 5.17 Análise de ANOVA no tratamento com plasma de misturas Ar/O ₂ (5%-30% de O ₂) ...	85
Tabela 5.18 Análise de regressão linear.....	85
Tabela 5.19 Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental (80%-95% de O ₂)	87
Tabela 5.20 Planejamento experimental e valores nominais usados.....	88
Tabela 5.21 Análise goniométrica antes do tratamento.	88

Tabela 5.22 Análise goniométrica após o tratamento	89
Tabela 5.23 Comparação do ângulo de contato medido com água deionizada antes e após o tratamento com plasma	89
Tabela 5.24 Energia de superfície da amostra 1 antes e após o tratamento segundo as teorias de Fowkes e Wu.....	90
Tabela 5.25 Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental para determinar o efeito da presença de HMDSO no plasma	92
Tabela 5.26 Planejamento experimental e valores nominais.....	93
Tabela 5.27 Análise goniométrica e energia de superfície do alumínio antes do tratamento com plasma	94
Tabela 5.28 Análise goniométrica e energia de superfície do alumínio após o tratamento com plasma	95
Tabela 5.29 Análise de variância no tratamento com HMDSO.	96
Tabela 5.30 Energia de superfície da borracha butílica antes do tratamento	106
Tabela 5.31 Variáveis e níveis usados no planejamento experimental	106
Tabela 5.32 Planejamento experimental e valores nominais usados.....	107
Tabela 5.33 Ângulo de contato medido com H ₂ O após o tratamento	107
Tabela 5.34 Energia de superfície do neoprene não tratado.....	108
Tabela 5.35 Variáveis e níveis para o planejamento experimental	108
Tabela 5.36 Planejamento experimental e valores nominais usados.....	109
Tabela 5.37 Ângulo de contato obtidos obtidos após o tratamento do neoprene por plasma	109
Tabela 5.38 Energia de superfície e seus componentes segundo a teoria de Fowkes e Wu após o tratamento com plasma	110
Tabela 5.39 Planejamento experimental usado no análise de adesão	120
Tabela 5.40 Ensaios de adesão das amostras de referência.....	120
Tabela 5.41 Resultados do ensaio de adesão da junta adesiva alumínio –neoprene	121
Tabela 5.42 Resultados do ensaio de adesão da junta adesiva alumínio – borracha butílica	122
Tabela 5.43 Resultados apresentados na literatura da adesão metal/borracha com diferentes tratamentos	123

Tabela 5.44 Ângulo de contato e energia de superfície das amostras tratadas com plasma	127
--	-----

NOMENCLATURA

Latinas

e	energia do elétron
E_m	energia cinética
F	fluxo de gás
$f(E)$	distribuição de energia do elétron
h	constante de Planck
k	constante de Boltzmann
n_e	densidade do elétron
T_e	temperatura dos elétrons
T_g	temperatura dos gases
m	massa da partícula
M	massa molecular do monômero
n	massa específica da partícula
v	velocidade da partícula
k	constante de Boltzmann
P	pressão
Q	taxa de escoamento
S	velocidade de bombeamento
T	temperatura de partícula
V	volume da câmara do reator
Wa	trabalho de adesão termodinâmico
R^2	coeficiente de correlação linear múltipla

Gregas

θ	ângulo de contato
γ	energia de superfície
γ_{SV}	energia da interface sólido-vapor saturado
γ_{LV}	energia da interface líquido-vapor saturado
γ_{SL}	energia da interface sólido – líquido
γ_S^d	componente dispersiva da energia de superfície
γ_S^p	componente polar da energia de superfície
γ_S^+	contribuição da energia do material doador de elétrons
γ_S^-	contribuição da energia do material receptor de elétrons
γ_S^{AB}	componente polar relacionado às interações ácido—base
γ_S^{LW}	componente não-polar relacionado as forças de London–van der Waals
λ	caminho livre médio
λ_D	comprimento de Debye

Abreviaturas.

Ar	Argônio
BR	Borracha de polibutadieno
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier
O ₂	Oxigênio
He	Helio

HMDSO	Hexametildisiloxano
HMDSO PP	Hexametildisiloxano polimerizado por plasma
ΔG	Energia livre de Gibbs
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MHz	MegaHertz
NR	Borracha natural
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PIB	Poliisobutileno
PMMA	Polimetacrilato de metila
RIE	<i>Reactive Ion Etching</i> (Corrosão iônica reativa)
RF	Radio frequência
SBR	Borracha de butadieno estireno
VUV	Ultravioleta no vácuo
XPS	Espectroscopia foto-eletrônica de raios X
<i>mN</i>	miliNewton
et al	et alii

1. INTRODUÇÃO

O grande desenvolvimento da ciência dos materiais nas últimas décadas, em especial a dos polímeros, permitiu criar materiais com excelentes propriedades de massa: alto desempenho mecânico, baixa massa específica e baixo custo de fabricação. No entanto, muitos polímeros e compósitos com matriz polimérica não apresentam grupos polares na sua superfície, fato que resulta em pobres propriedades de adesão (AWAJA et al., 2009) e limita seu emprego em alguns campos de trabalho. De fato, os materiais poliméricos, pela sua natureza química, frequentemente não apresentam boas propriedades de adesão, a menos que alguma forma de pré-tratamento esteja envolvida (MILLER et al., 2000; SHENTON et al., 2001 b; WERTHEIMER et al., 1999).

O alumínio é depois do aço, o elemento mais usado em uniões adesivas com polímeros, fato que justifica a realização de pesquisas objetivando adesão destes dois materiais. O alumínio tem grande aplicação em diversos campos da indústria automotiva, de aviação, entre outros, nos quais a união entre materiais de diferente natureza é de suma importância. Segundo Skrivanek (2009), a importância industrial das juntas de alumínio tem se incrementado consideravelmente em anos recentes. Por exemplo, em alguns veículos, a quantidade total de uniões adesivas de alumínio com outros materiais é três vezes maior que em modelos mais antigos. Porém o alumínio assume na sua superfície uma forma estável, coberta por uma camada de óxido que a passiva, o que produz uma baixa energia livre de superfície e, por conseguinte, com baixa molhabilidade e pouca força de adesão.

Segundo Packham (2009) a ciência e a tecnologia da adesão estão amplamente envolvidas na indústria atual, o que significa que trata-se de uma tecnologia demandada pelo mercado, necessária e que deve crescer ainda mais no futuro. Há muitos anos, a tecnologia dos adesivos vem resultando num impacto ambiental adverso, devido, fundamentalmente, a dois fatores: o uso de adesivos provenientes de fontes não renováveis,

em especial o petróleo (PACKHAM, 2009), e o emprego de técnicas poluentes nos processos de tratamento da superfície dos materiais envolvidos (CRITCHLOW e BREWIS, 1996).

Os processos tradicionais aplicados à limpeza e ao tratamento superficial de metais são de tipo químico e/ou mecânico, que normalmente resultam difíceis de serem monitorados e controlados. Os processos químicos usam desengordurantes alcalinos e ácidos, anodização, fosfatação, e tratamentos especiais como silanização (FOURCHES et al., 1995, LENKINS et al., 2004). No entanto, estes processos têm problemas de toxicidade, além de empregar e poluir grandes quantidades de água. No caso dos processos mecânicos, como a abrasão e o jato de areia, estes caracterizam-se pelo emprego de altas quantidades de energia e/ou pela geração de resíduos industriais altamente poluentes. Alguns destes processos são empregados também para tratar o alumínio.

Neste contexto é importante procurar fazer da tecnologia da adesão uma técnica sustentável em termos econômicos e ambientais, capaz de satisfazer a curto e longo prazo as necessidades das empresas. Packham (2009) propõe uma indústria de adesão sustentável baseada no uso de adesivos à base de água, em substituição aos adesivos em base de solventes obtidos geralmente do petróleo. Para completar essa proposta, este trabalho propõe ainda uma indústria de adesão sustentável baseada no desenvolvimento de novos processos que permitam substituir os procedimentos tradicionais de tratamento de superfície para conferir propriedades adesivas, por outros eficientes e amigáveis com o meio ambiente.

O tratamento de superfícies com plasma, especificamente o plasma de baixa pressão, apresenta-se como uma importante opção para modificar e melhorar significativamente as propriedades de adesão de diferentes substratos, geralmente recorrendo à funcionalização de uma ou mais superfícies (STROBEL et al., 1994; SHENTON et al., 2001a; KAPLAN, 2003; HEGEMANN et al., 2003; TERLINGEN, 2004;

AWAJA et al., 2009). Esta tecnologia permite realizar modificações de diversas naturezas na superfície dos materiais sem alterar a composição e a estrutura da massa polimérica a um custo relativamente baixo. Adicionalmente, do ponto de vista ambiental, o tratamento com plasma não produz resíduos poluentes, fato que permite substituir os tratamentos clássicos de tipo mecânico ou químico.

Este estudo prossegue as pesquisas iniciadas no Laboratório de Síntese de Polímeros (SINPOL) do Departamento de Tecnologia de Polímeros da FEQ/UNICAMP (NASCIMENTO, 2006; GARCIA, 2007), em que se verificou a viabilidade do uso do plasma de baixa pressão para modificar as propriedades superficiais do alumínio, com o objetivo de desenvolver um processo limpo para facilitar a adesão entre metais e borrachas.

Neste trabalho, estuda-se a inter relação entre a natureza dos polímeros e os efeitos do tratamento de plasma a baixa pressão, objetivando aumentar a força de adesão entre substratos metálicos e poliméricos. Para tanto, foram utilizados o metal alumínio, o adesivo de cianoacrilato Loctite Super Bonder, e como aderentes um compósito com matriz polimérica de neoprene e borracha butílica. As modificações na superfície foram efetuadas por intermédio de plasma de baixa pressão, com frequência de 13,56 MHz. Foram modificados diferentes parâmetros no plasma e determinada sua influência no processo de adesão. O estudo da composição química e da morfologia das superfícies tratadas foi feito mediante o emprego de FTIR e MEV. A resistência das juntas criadas foi determinada por meio do ensaio de adesão de descascamento (*Peel or Stripping Strength Test*, Norma ASTM D 903-98).

Com o processo desenvolvido, foram obtidas juntas adesivas alumínio-borracha com valores de resistência mecânica de 22,4 *kN/m*, o que representou uma melhora no desempenho das uniões adesivas estudadas de até 75%. Os resultados obtidos permitem-nos afirmar que o processo de plasma de baixa pressão é uma tecnologia eficiente, com baixa produção de resíduo, e mínima agressão ambiental e pelo tanto com grande potencial para substituir os processos tradicionais de modificação de superfície objetivando adesão.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste trabalho é o estudo e desenvolvimento de processos de modificação de superfícies de peças de alumínio e de borrachas visando melhorar as propriedades de adesão entre estes dois tipos de materiais. No processo se trabalha com plasma de baixa pressão num reator tipo *Reactive Ion Etching* (RIE) de 13,56 MHz e adesivo de cianoacrilato.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar os processos de limpeza e modificação da energia de superfície de placas de alumínio e de borrachas comerciais usando plasma de baixa pressão.
- Estudar a influência dos parâmetros de operação do sistema de plasma (pressão, potência, tempo, tipo e concentração do gás empregado) sobre a energia de superfície do material tratado.
- Analisar a influência da presença de Hexametildisiloxano (HMDSO) no plasma no melhoramento das características adesivas do alumínio.
- Analisar a morfologia e a composição química das superfícies modificadas.
- Estudar o comportamento do adesivo cianoacrilato na união de peças de borracha e alumínio.
- Avaliar a resistência mecânica das uniões alumínio - borracha usando o teste de descascamento (*peel test*).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fenômeno de adesão

A adesão é uma propriedade da superfície que, segundo Awaja et al. (2009), pode ser entendida como a interação interatômica e intermolecular da interface de materiais iguais ou diferentes quando entram em contato, permitindo que esses materiais estejam juntos. Uma substância é considerada um adesivo quando apresenta a característica de manter unidos dois ou mais corpos por contato superficial. Os materiais que vão ser unidos por intermédio dos adesivos são chamados aderentes e o processo usado adesão.

A união adesiva obtida deve atender a requisitos mecânicos específicos exigidos em dependência do uso pretendido da união formada, ser resistente à corrosão, à temperatura e a pressão, bem como resistir a períodos de uso prolongados.

O campo de aplicação dos adesivos é extenso, e isso faz com que exista uma grande quantidade desse tipo de substância. Os adesivos podem se encontrar em estado sólido ou líquido. Entre os que se encontram em estado sólido, destacam-se os termo fusíveis, que são aquecidos até a fusão. Por sua vez, os adesivos líquidos podem ser de composição muito diversa: de tipo acrílico, de cianoacrilato, epóxicos, de borracha natural, de silicone, dentre outros. A adesão é um processo de grande complexidade e ainda não entendido completamente, em decorrência da variabilidade de fatores que o influenciam. A Figura 3.1 permite ter uma idéia da multiplicidade de campos envolvidos no estudo da adesão.

Convencionalmente a adesão é obtida mediante a modificação da energia de superfície de metais e polímeros com tratamentos preliminares à formação da junta adesiva, os quais eliminam as impurezas e camadas fracas, além de alterar a composição química e a morfologia da superfície. Os tratamentos convencionais podem ser mecânicos (abrasão, jato de areia) ou químicos (FOURCHES et al., 1995; LENKINS et al., 2004). Esses processos,

no entanto, apresentam problemas como toxicidade, alto consumo de energia e danos ao meio ambiente (contaminação de grandes quantidades de água).

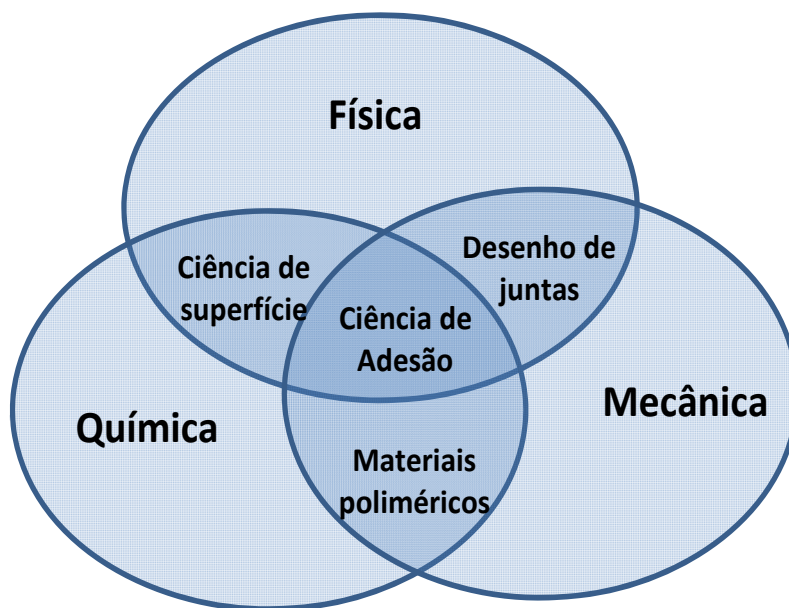


FIGURA 3.1 A CIÊNCIA DA ADESÃO COMO CIÊNCIA MULTIDISCIPLINAR

A adesão é um fenômeno que envolve interações físicas e químicas, assim como a ancoragem mecânica que ocorre na interface adesivo–aderente, que permite a junção dos materiais integrantes da junta adesiva. Quanto melhor o contato entre o adesivo e o aderente, melhor será a adesão entre as partes, daí a molhabilidade da superfície desempenhar um importante papel no processo de adesão. Também é importante que a superfície não seja completamente lisa, pois isso compromete o entrelaçamento mecânico entre as partes.

Um critério que é usado com frequência para definir uma adesão satisfatória é que a ruptura da união aconteça nos aderentes, e não na interface substrato - adesivo ou no interior do adesivo. Esse critério será usado durante o trabalho, para identificar as uniões que se mostraram satisfatórias.

3.1.1. Vantagens e desvantagens das uniões adesivas

Entre as vantagens das uniões adesivas podem se mencionar:

- 1) Permitem unir partes de diferentes tamanhos e formas;
- 2) Permitem unir materiais de diferentes características;
- 3) Existem adesivos com grande flexibilidade, mesmo depois de curados. Essa propriedade permite que a união tolere uma carga cíclica¹ e diferenças na expansão térmica das partes aderidas;
- 4) Possibilitam uma melhor distribuição das tensões, quando comparadas com outros processos de união, como, por exemplo, a soldagem por fusão. Isso se deve ao fato de que, nas uniões por meio de adesivos, a adesão acontece na área toda, e não em pontos separados;
- 5) O processo de adesão é considerado de baixo custo, se considerado o equipamento envolvido.

Embora as vantagens sejam muito importantes, as juntas adesivas apresentam também desvantagens que devem ser consideradas, dependendo do tipo de aplicação que se pretende empregar para estas juntas. Alguns desses pontos negativos são apresentados a seguir:

- 1) Em alguns casos, as uniões obtidas mediante adesão podem ser não tão resistentes como as obtidas por outros métodos;
- 2) Alguns processos desenvolvidos para garantir adesão (processos químicos e/ou mecânicos) são altamente poluentes pelo uso de solventes orgânicos tóxicos ou grandes quantidades de água;

¹ Cargas repetidas de maneira cíclica sobre as amostras, tensão flutuante no tempo.

- 3) Alguns adesivos, como os à base de solventes, podem provocar danos ambientais;
- 4) A composição polimérica dos adesivos limita a faixa de temperatura de trabalho;
- 5) É difícil avaliar a qualidade da junta adesiva.

Tendo em vista os pontos positivos e negativos anteriormente expostos, fica claro que o desenvolvimento de métodos de trabalho que permitam atenuar as desvantagens apresentadas pode propiciar o surgimento de novos usos das juntas adesivas. Um dos caminhos para conseguir esse objetivo é o emprego de novas tecnologias para o tratamento das superfícies dos materiais a serem unidos. Dentre estas tecnologias destaca-se o emprego do plasma.

3.1.2. Planejamento da união adesiva

Para maximizar a carga que uma junta adesiva pode suportar, é necessário realizar o projeto da união adesiva, ou seja, é necessário planejar cada um dos detalhes da conformação da união adesiva e determinar a influência deles no comportamento mecânico da junta. Para isso:

- a) O pré-tratamento escolhido deve aumentar ao máximo a área de contato das superfícies a serem unidas;
- b) O adesivo usado precisa ser compatível com os aderentes envolvidos no processo;
- c) A junta adesiva necessita atender aos requisitos de resistência mecânica a que será submetido.

O planejamento da junta adesiva requer a aplicação do conhecimento especializado no tema, o estudo dos pré-tratamentos envolvidos, a análise da química e da morfologia da

superfície dos aderentes, do processo utilizado para a criação da junta, do método de medida da força de adesão e dos requerimentos da junta adesiva na prática.

3.1.3. Mecanismos de adesão

Existem várias teorias que buscam fornecer uma interpretação científica para o fenômeno de adesão, baseadas em fenômenos de difusão na interface,² atração eletrostática, ligações químicas, acoplamento mecânico, molecular e efeitos termodinâmicos (SUN, 2001), conforme apresentado na Figura 3.2. O mecanismo de adesão que atua numa união adesiva é altamente dependente das propriedades da superfície dos corpos aderentes.

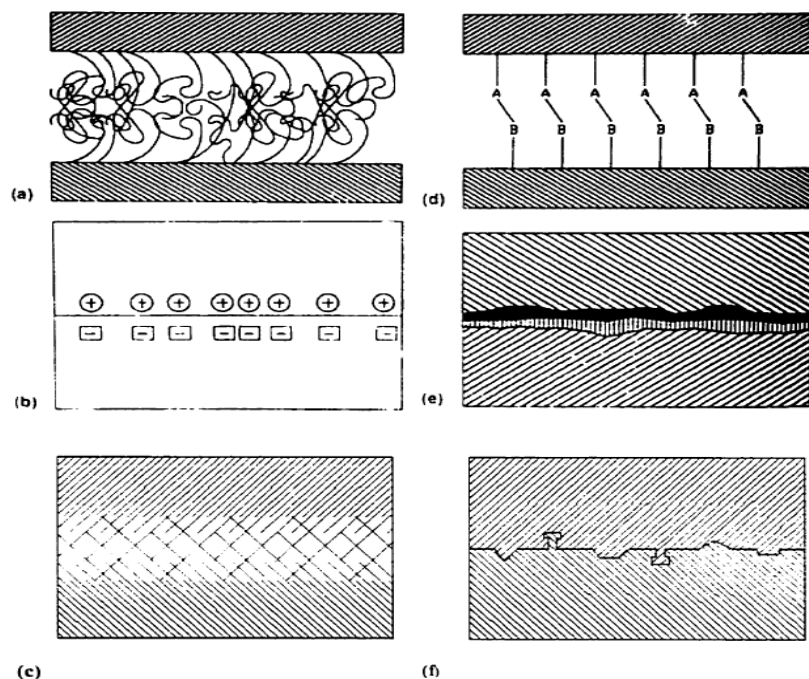


FIGURA 3.2 INTERAÇÕES NA INTERFACE POR: A) UNIÃO MOLECULAR, B) ATRAÇÃO ELETROSTÁTICA, C) INTERDIFUSÃO, D) LIGAÇÃO QUÍMICA, E) REAÇÃO QUÍMICA COM FORMAÇÃO DE NOVOS COMPOSTOS F) ADESÃO MECÂNICA.

Fonte: SUN, 2001

²A interface é a região limite entre os corpos aderentes da junta adesiva.

Dentre os mecanismos de adesão existentes, os mais importantes são: acoplamento mecânico, união molecular e adesão termodinâmica (AWAJA et al., 2009).

Mecanismo de acoplamento mecânico: Baseia-se na união mecânica entre os aderentes, decorrente das irregularidades da superfície. A morfologia da superfície faz o aderente “travar”, aumentando a aderência. Atualmente existe um debate a respeito do significado da rugosidade na adesão. Alguns pesquisadores acreditam que o intertravamento mecânico é o que proporciona uma maior força de aderência, mas outros acreditam que, quando aumenta a rugosidade da superfície, amplia-se a área de superfície, aumentando o número de ligações químicas na superfície e, por conseguinte, a força de adesão (BASIN, 1984; VASCONCELOS et al, 2004)

Mecanismo de união molecular: Segundo esse mecanismo, a adesão acontece, basicamente, pela afinidade química entre os aderentes, com presença de uma grande quantidade de ligações químicas entre os corpos em contato. Para que isso aconteça, é necessário um elevado grau de união interfacial, ou seja, que as superfícies se achem em um alto grau de contato. Por essa razão, se existem defeitos ou rachaduras na superfície, o processo de adesão vai ser afetado. A adição de promotores de adesão na interface (como os silanos) aumenta a força de adesão e melhora o desempenho da junta adesiva.

Mecanismo de adesão termodinâmica: Conforme esse mecanismo considera-se que, para obter uma boa aderência, não é necessária a presença de interação molecular, apenas um processo de equilíbrio termodinâmico na interface. Nesse sentido, o trabalho de adesão termodinâmico pode ser calculado por equações obtidas da análise termodinâmica, especificamente mediante o exame do comportamento de uma gota de um líquido colocada na superfície. Quanto maior for a molhabilidade de uma superfície, maior será seu trabalho de adesão.

O trabalho de adesão termodinâmico (W_a) é igual à mudança da energia livre de Gibbs necessária para formar uma interface única entre duas substâncias. Em 1985, Young afirmou que, se é conhecida a tensão da superfície de um líquido em contato com uma superfície sólida, o trabalho de adesão pode ser calculado pela equação 3.1 a seguir:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (3.1)$$

Onde γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} representam a tensão da interface líquido/ar; sólido/ar e sólido/líquido respectivamente, quando o líquido forma um ângulo de contato (θ) finito com a superfície (Figura 3.3). Dessas variáveis unicamente γ_{LV} pode ser determinada por meio de medição direta.

Young descreveu também a relação entre essas tensões pela equação 3.2:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3.2)$$

Dupré, em 1869, apresentou a equação conhecida como equação de Young-Dupré, que permitia determinar o trabalho de adesão termodinâmico (Equação 3.3):

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) + \pi_e \quad (3.3)$$

Na equação 3.3 o trabalho de adesão está expresso em termos do ângulo de contato (θ) e da tensão de superfície do líquido (γ_{LV}), ambas variáveis que podem ser medidas diretamente. No entanto, π_e é a pressão de equilíbrio líquido—vapor sobre a superfície; esse valor é desprezível para valores de θ maiores de 10° (WU, 1982).

Caso a energia livre de superfície seja alta demais, de tal jeito que o líquido se espalhe totalmente sobre a superfície, o trabalho de adesão não pode ser determinado mediante o ângulo de contato. Nesse caso, deve ser determinado pela mudança da energia livre por unidade de área (ADAMSON, 1982).

3.1.3. Ângulo de contato.

O espalhamento de um líquido sobre uma superfície sólida é um fenômeno de grande complexidade, porque nem todos os líquidos se espalham de igual maneira na superfície de um material, isto é, nem todos os materiais são molhados de igual forma por um líquido (GEA, 2006). Os métodos para caracterizar a molhabilidade são diversos e incluem técnicas como a da gota séssil (*sessile drop* - SD), bolha cativa (*captive bubble* - CB), gota transferida (*transferred drop* - TD), gota distribuída (*dispensed drop* - DP), peso da gota (*drop weight* - DW), máxima pressão da bolha (*maximum bubble pressure* - MBP), gota pendente (*pendant drop* - PD), método de ascensão capilar (*capillari Rise* - MAC), entre outras. O método mais usado para a determinação da molhabilidade é o método da gota séssil (LUZ et al., 2008).

A gota séssil é um sistema de três fases: a superfície sólida, a gota do líquido e seu vapor. Esses três elementos se formam entre três interfaces (interface sólido—vapor saturado; interface líquido—vapor saturado; interface sólido— líquido). A interseção dessas três fases dá lugar à chamada linha de contato. O ângulo de contato goniométrico é definido como o ângulo entre a tangente a uma gota do líquido e a linha de contato, conforme a Figura 3.3.

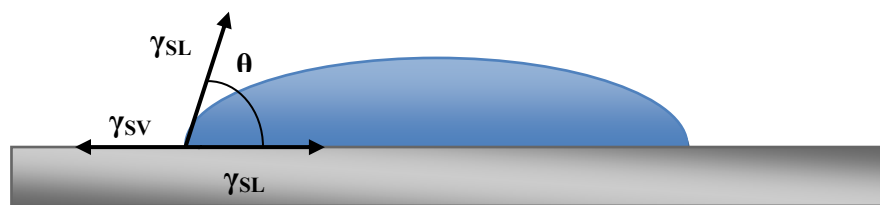


FIGURA 3.3 DEFINIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO (θ) ENTRE UMA GOTA E UMA SUPERFÍCIE DE UM SÓLIDO.

Na Figura 3.3, γ_{SV} é a energia da interface sólido—vapor saturado; γ_{LV} , a energia da interface líquido—vapor saturado; e γ_{SL} , a energia da interface sólido— líquido.

Por intermédio da medição do ângulo de contato (θ), pode ser estudada a interação entre uma superfície e um determinado líquido. Para as superfícies com medidas de ângulo de contato de $\theta = 0^\circ$, a molhabilidade é considerada perfeita; para $0 < \theta < 90^\circ$, a molhabilidade é alta; se $90^\circ < \theta < 180^\circ$, a molhabilidade é considerada baixa; e para $\theta = 180^\circ$, a molhabilidade é nula (Ver Figura 3.4).

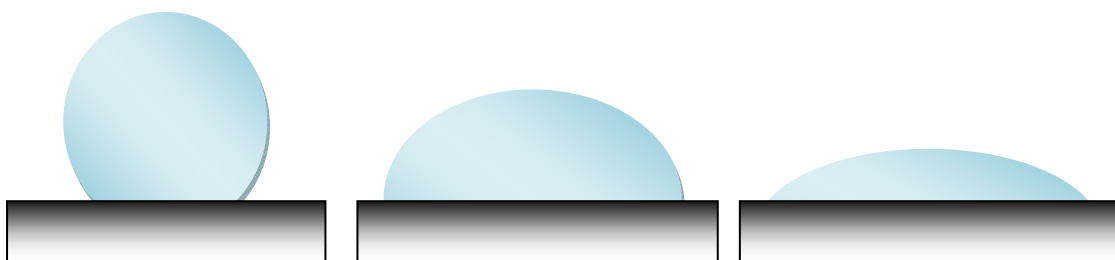


FIGURA 3.4 ESQUEMA DE SUPERFÍCIES COM DIFERENTE GRAU DE MOLHABILIDADE

Para o ângulo de contato próximo de 0° , o trabalho de adesão líquido—sólido iguala, ou melhora o trabalho de coesão do líquido. Assim, o líquido se espalha pela superfície sólida quando as forças de atração líquido — sólido igualam ou superam as forças de atração líquido—líquido. Por outro lado, quando θ está perto de 180° , o trabalho de adesão líquido—sólido é zero (forma esférica da gota). Esse é o caso-limite quando não há adesão entre as duas faces

A partir das medidas de ângulo de contato é possível determinar a energia da superfície de um sólido, para isso devem-se usar líquidos com características diferentes na análise goniométrico. Os líquidos selecionados devem ser pouco voláteis, pouco viscosos, não tóxicos e não reagir com a superfície. Levando em consideração a molhabilidade do líquido com a superfície, estes podem ser divididos em três categorias: polar (água); não polar (di-iodo metano, n-alceno), e polaridade intermediária (etano diol, glicerol, formamida).

O ângulo de contato é uma magnitude que depende das propriedades de superfície do sólido testado (GOE, 2006). Comumente os sólidos reais apresentam defeitos superficiais químicos e topográficos em toda a sua superfície, fato que dificulta o estudo da molhabilidade. Os principais fatores que afetam o comportamento de molhabilidade de um sólido por um líquido são a rugosidade e a heterogeneidade da superfície do substrato (MONTES, 2009).

3.1.4. Teorias para calcular a energia de superfície

Nos sistemas reais, existe uma tendência a diminuir a área da interface formada entre duas fases, em decorrência do excesso de energia presente nas interfaces. Essa tendência da interface de diminuir sua área deve-se à resposta do sistema termodinâmico à diminuição de sua energia livre. Tal energia é conhecida como “energia livre de superfície”, definida como a energia por unidade de área numa interface (MONTES, 2009). Muitas teorias surgiram para descrever e medir a energia de superfície dos materiais com aplicações aos sistemas do polímero. Descrevem-se, a seguir, tais teorias.

Teoria de Fowkes. Fowkes e colaboradores reconheceram que diferentes forças intermoleculares poderiam interagir de maneiras diferentes. Eles sugeriram que as interações de caráter dispersivo e as interações ácido—base são as que mais contribuem para o trabalho de adesão. Segundo o método foi publicado por Fowkes em 1962, a energia livre da superfície está dividida em duas componentes: uma com características dispersivas, incluindo todas as forças de dispersão de London, (London—van der Waals), de orientação (Keesom—van der Waals), indução (Debye—van der Waals) e forças de Lifshitz—van der Waals (LW); e outra com característica polar, que abrange a ligação de hidrogênio e os componentes ácido/base da superfície (AWAJA et al., 2009). A tensão da superfície se define segundo a Equação 3.4.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (3.4)$$

Onde:

γ_S - Energia livre de superfície

γ_S^d - Componente dispersivo

γ_S^p - Componente polar

Levando em consideração a média geométrica dos componentes de ambos os líquidos, pode-se obter a Equação 3.5:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (3.5)$$

Substituindo na equação de Young, obtemos a equação de Fowkes (Equação 3.6):

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} \quad (3.6)$$

Para determinar a energia de superfície do sólido ($\gamma_S = \gamma_S^d$), são utilizadas medidas de ângulo de contato de diferentes líquidos com valores de γ_L^d conhecidos, sobre a superfície do sólido a estudar (KWOK e NEUMANN, 2000).

Teoria da Média Harmônica de Wu: A teoria de Wu tem pontos em comum com a teoria de Owens e Wendt, como apresentado na equação (3.7).

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} - \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} \quad (3.7)$$

Substituindo a equação de Young, obtém-se a equação 3.8.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = \frac{4\gamma_S^d\gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} + \frac{4\gamma_S^p\gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (3.8)$$

Para poder aplicá-la, no mínimo dois líquidos devem ser utilizados: um com característica polar e outro com característica apolar.

Teoria ácido—base: Essa teoria foi desenvolvida por van Oss, Chaudhury and Good em 1987. A teoria proposta aproxima-se mais da natureza química da superfície. Nesse caso, o componente polar está relacionado às interações ácido—base (γ^{AB}) e o componente não-polar representa as forças de London—van der Waals (γ^{LW}). A tensão da superfície é descrita segundo a equação 3.9:

$$\gamma_S = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (3.9)$$

O componente γ^{AB} pode ser definido como:

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-} \quad (3.10)$$

Onde: γ^+ - representa a contribuição da energia do material doador de elétrons.

γ^- - representa a contribuição da energia do material receptor de elétrons.

A tensão na interface sólido—líquido pode ser calculada por meio da equação 3.11.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L + 2\sqrt{\gamma_L^+\gamma_S^-} + 2\sqrt{\gamma_L^-\gamma_S^+} - 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} \quad (3.11)$$

Substituindo a equação de Young, obtém-se:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} + 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} \quad (3.12)$$

Para aplicar essa equação, devem-se usar três líquidos conhecidos, dois dos quais têm que ser polares.

1.1.3. Medidas de adesão

O trabalho de adesão pode ser classificado de três formas: 1) Adesão Fundamental, 2) Adesão Termodinâmica e 3) Adesão Prática. A adesão fundamental é definida como o somatório de todas as interações intermoleculares na interface dos materiais em contato. A adesão termodinâmica apresenta a mudança na energia interna quando a interface é formada ou separada. Já o trabalho de adesão prática pode ser definido como a força por unidade de área requerida para separar a camada do substrato, determinada por algum teste previamente planejado. Sabe-se que a força de adesão das juntas adesivas é diretamente proporcional ao trabalho termodinâmico de adesão na interface.

As técnicas que avaliam o trabalho de adesão prática (STROBEL, 1994) são de muita importância, pois quantificam o trabalho necessário para remover, por exemplo, a camada do substrato, independentemente de onde aconteceu a fratura. Um aspecto importante para escolher uma técnica específica é, em primeiro lugar, que as condições dos testes simulem as condições reais nas quais vai ser usado o material, pois cada teste de adesão fornece uma informação particular a respeito do comportamento da junta adesiva, devendo ser analisada com cuidado.

Atualmente, têm-se desenvolvido numerosas técnicas para analisar as propriedades da adesão prática de juntas adesivas. Algumas delas são qualitativas e não conduzem a

resultados numéricos; outras, por sua vez, são quantitativas. De qualquer forma, é altamente desejável, sempre que possível, que as técnicas aplicadas não sejam destrutivas. Para propósitos específicos, é necessário avaliar as condições de uso das uniões adesivas, para que o teste escolhido ajuste-se ao máximo às condições reais de trabalho. A seguir são apresentadas as cargas que atuam sobre a junta adesiva, assim como os testes mais amplamente usados para determinar o trabalho de adesão prática.

3.1.3.1. Cargas que atuam sobre uma união adesiva

Existem quatro cargas que atuam sobre a união adesiva: a carga de tração, a carga de corte, a carga de flexão e a carga de desprendimento. Cada uma delas é explicada a seguir.

- a) *Carga de tração*: A carga é perpendicular em relação à capa adesiva. A superfície suporta uma carga relativamente uniforme, como apresentado na Figura 3.5.

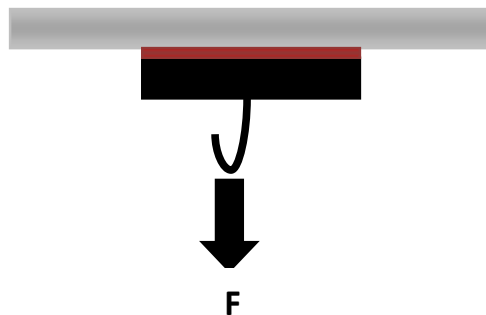


FIGURA 3.5 ESQUEMA DA CARGA DE TRAÇÃO SOBRE A JUNTA ADESIVA

- b) *Carga de corte*: A carga atua paralela à junta adesiva e é repartida uniformemente em toda a superfície (Ver Figura 3.6).

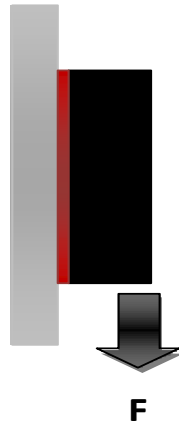


FIGURA 3.6 ESQUEMA DA CARGA DE CORTE SOBRE A JUNTA ADESIVA

- c) *Carga de flexão*: A carga não atua uniformemente em toda a união adesiva senão de forma diversa em cada ponto (Figura 3.7). A parte superior sofre uma carga em forma de cunha o que pode originar falha a união devido a pouca resistência da junta neste ponto.

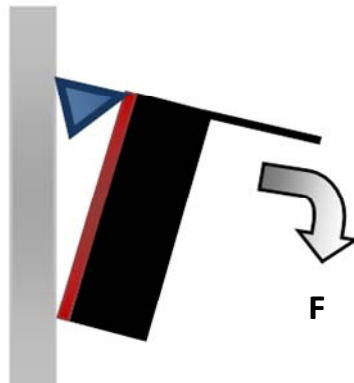


FIGURA 3.7 ESQUEMA DA CARGA DE FLEXÃO SOBRE A JUNTA ADESIVA

- d) *Carga de desprendimento*: As forças de desprendimento supõem a maior quantidade de carga para qualquer união adesiva, pois atuam sobre a borda do adesivo, que tem que suportar toda a intensidade da força. Quanto maior é o ângulo de ataque da força maior e seu efeito. A Figura 3.8 apresenta um esquema das condições de trabalho de uma junta adesiva sob carga de desprendimento.

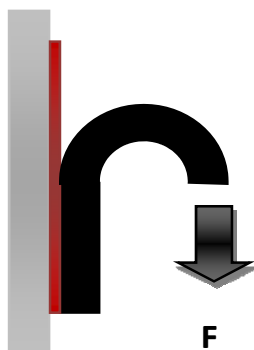


FIGURA 3.8ESQUEMA DA CARGA DE DESPRENDIMENTO SOBRE A JUNTA ADESIVA

De maneira geral, podemos dizer que estas cargas apresentam-se nas juntas adesivas de maneira combinada, mas dependendo da aplicação da união formada é possível determinar a qual das cargas apresentadas estará mais exposta à junta adesiva. No teste de adesão realizado no presente trabalho a união adesiva estará exposta, fundamentalmente, à força de desprendimento.

Na sequência são apresentados alguns testes padronizados para avaliar a adesão prática de uma junta adesiva.

3.1.3.1. Teste de descascamento (*Peel test*)

O *peel test* determina a força necessária para separar dois aderentes de uma união adesiva. O procedimento para a realização do teste é muito simples: depois de medir a espessura da amostra, esta é colocada em um dispositivo elétrico com um verificador universal; em seguida, a camada é tracionada, na velocidade especificada, até que a ligação se rompa. Os tipos de falha são avaliados e classificados, basicamente como falha coesiva ou como falha adesiva. Na Figura 3.9, são apresentados dois métodos para a realização do teste.

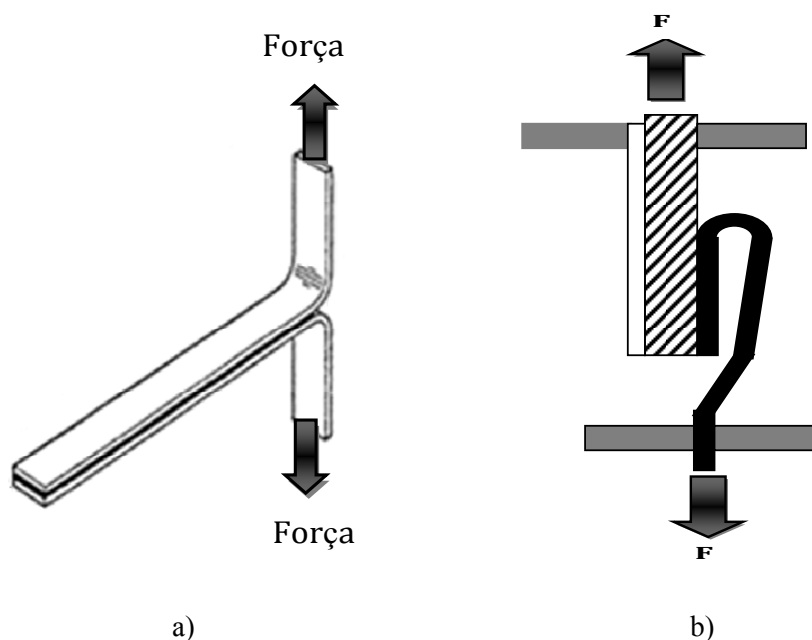


FIGURA 3.9 ESQUEMA DO TESTE DE DESCASCAMENTO A) STANDARD TEST METHOD FOR PEEL RESISTANCE OF ADHESIVES (ASTM D 1876 – 08) B) STANDARD TEST METHOD FOR PEEL OR STRIPPING STRENGTH OF ADHESIVE BONDS (ASTM D 903-98)

O teste pode ser feito de outras maneiras, por exemplo: com ângulo de descolamento de 90°, em forma de rolo, entre outras formas. Dentre os testes de descascamento, o de 90° é um dos mais usados. No entanto, o teste em forma de rolo apresenta a vantagem de respeitar o raio de curvatura da amostra. Já o teste em forma de T é usado quando a amostra é constituída por tiras flexíveis. O teste apresentado na Figura 3.9a é descrito pela norma ASTM D 1876 – 08. A norma ASTM D 903 – 98 apresenta o caso de *peel* or *stripping strength test*, o mesmo que foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho (Figura 3.9b).

3.1.3.2. Teste de esforço cortante (*Lap shear test*)

O teste de esforço cortante consiste em determinar a força necessária para descolar duas placas com um comprimento determinado, coladas por um adesivo, quando a carga é aplicada nos dois extremos, em sentido contrário, para provocar esforço cortante ou de cisalhamento, conforme é apresentado na Figura 3.10.

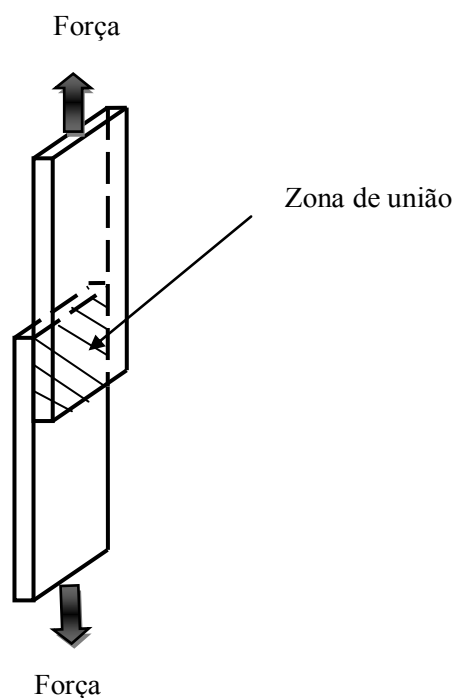


FIGURA 3.10 ESQUEMA DE TESTE AO ESFORÇO CORTANTE (*LAP SHEAR*)

Fonte: COURT et al, 2001.

O teste pode ser aplicável, por exemplo, para determinar parâmetros na preparação da superfície, além de servir para estudar a durabilidade dos adesivos devida à ação de fatores ambientais (COURT et al, 2001).

3.1.3.3. *Pull-off test*

Esse método é usado para superfícies uniformes e mede a resistência de uma camada ao deslocamento. Consiste em medir a maior força perpendicular necessária para descolar uma área determinada de camada aderida ao substrato como apresentado na Figura 3.11.

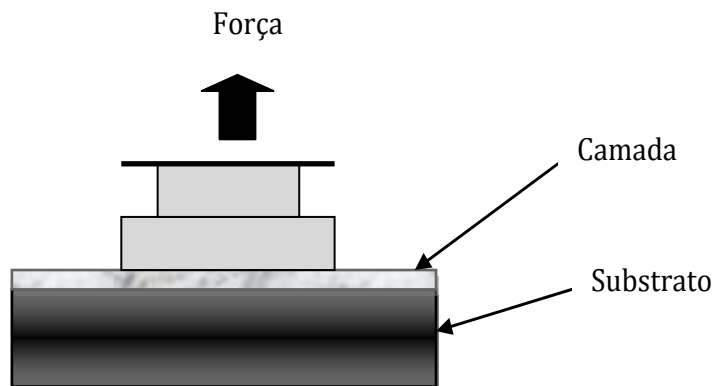


FIGURA 3.11 ESQUEMA DO *PULL-OFF TEST*

Fonte: NORMA ASTM D 4541-02

A estrutura utilizada pode ser simétrica ou não-simétrica. A configuração simétrica geralmente é empregada quando o substrato é fino e flexível. Já a configuração assimétrica é usada para substratos de alta densidade ou muito rígidos.

3.1.3.4. *Fraturas das juntas adesivas*

A fratura de uma junta adesiva pode acontecer pela influência de diferentes mecanismos. Quando os aderentes que constituem uma junta adesiva são separados, uma importante pergunta que se faz é onde a fratura aconteceu? A falha pode ser na interface, ou na massa do substrato. Os tipos de fraturas mais comuns são:

Fratura coesiva: É obtida quando a rachadura acontece na massa do polímero que constitui o adesivo. Neste caso as superfícies de ambos os aderente após descolamento serão cobertas pelo adesivo fraturado.

Fratura adesiva: Este tipo de fratura é conhecido como fratura adesiva ou "interfacial", neste caso o descolamento ocorre entre o adesivo e o aderente. Para definir caráter "interfacial" da fratura é preciso identificar a posição precisa do trajeto da rachadura na interface.

Fratura no substrato: Neste tipo de fratura a rachadura ocorre no substrato é geralmente pela maior resistência do adesivo. O substrato falha antes que o adesivo. A maioria de padrões de controle de qualidade considera que uma ligação adesiva "boa" deve ser no substrato.

Outros tipos de Fratura: Além destes três casos existem outros tipos de fraturas, fraturas misturadas, fraturas que alternam a trajetória, fraturas que podem ocorrer no adesivo é no substrato. Nas fraturas misturadas a falha acontece em alguns pontos de maneira coesiva e em outros de maneira interfacial. A fratura de trajetória alternada acontece quando a rachadura vai de uma interface a outra. Neste caso ainda depois do descolamento parte do adesivo permanece no substrato. Na Figura 3.12 são apresentados diferentes tipos de falha de uma junta adesiva.

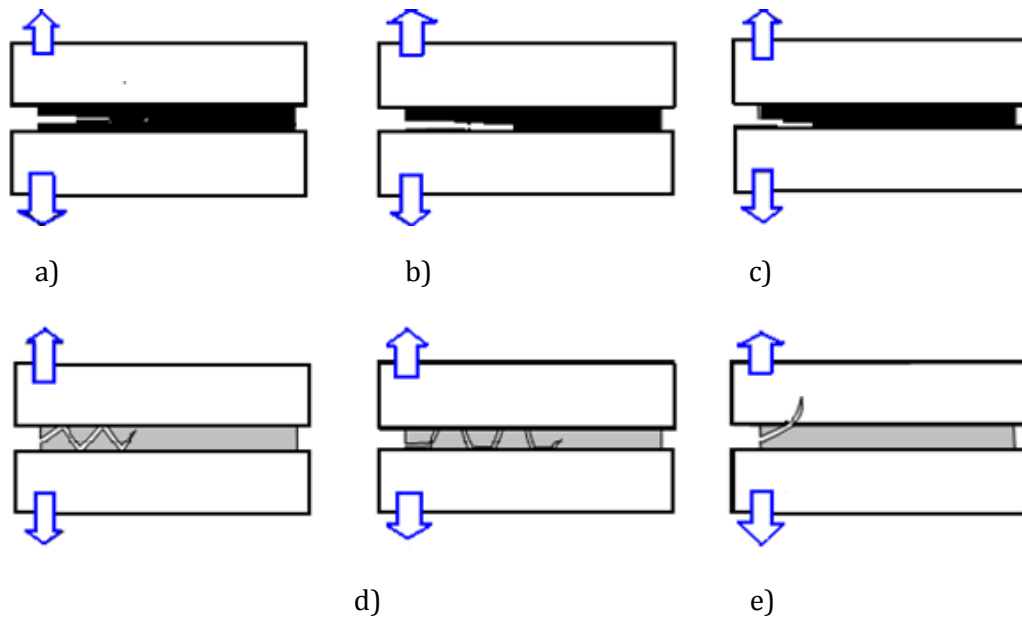


FIGURA 3.12 TIPOS DE FALHAS NAS JUNTAS ADESIVAS A) FALHA COESIVA B) FALHA COESIVA PERTO DA INTERFACE C) FALHA ADESIVA D) FALHA EM FORMA DE SALTO E) FALHA NO SUBSTRATO.

Fonte: SUN, 2001

Quando uma junta adesiva é planejada, o desejável é que a falha não seja de tipo adesivo. O desejável é que a fratura aconteça no substrato, indicando que a união suportou o esforço ao qual foi submetida.

3.2. Adesivos, aderentes e agentes de acoplamento

3.2.1. Adesivo de cianoacrilato

Os cianoacrilatos são adesivos mono componente de alto desempenho, que podem ser aplicados a diferentes tipos de superfície: metal, vidro, borracha, etc. Curam a temperatura ambiente em poucos segundos devido à presença de água no ambiente. O monômero do cianoacrilato é geralmente o metil 2-cianoacrilato ou etil 2-cianoacrilato. A composição química do metil cianoacrilato é a apresentada na Figura 3.13.

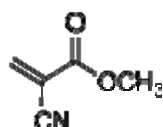


FIGURA 3.13 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO METIL CIANOACRILATO

Geralmente os cianoacrilatos são resinas acrílicas que polimerizam na presença de íons hidróxido. A reação química que é produzida no processo de cura produz um polímero, segundo o que apresentado na Figura 3.14.

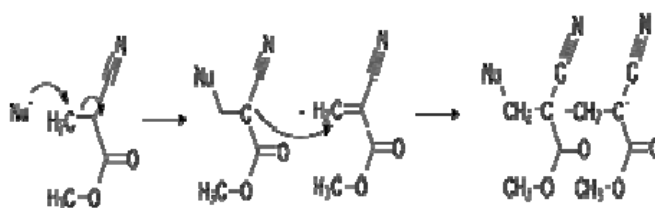


FIGURA 3.14 REAÇÃO QUÍMICA NO PROCESSO DE CURA DO METIL CIANOACRILATO

No processo de polimerização são formadas fortes cadeias que mentem juntas as partes unidas. Dentre as vantagens do uso destes adesivos pode-se citar:

1. Cura à temperatura ambiente, eliminando a necessidade de uso de estufa.
2. Grande velocidade de cura, da ordem de segundos.
3. Alta resistência de adesão.
4. Fácil aplicação.
5. Unem materiais de diferentes naturezas.
6. Não usam solventes.

No mercado existe uma grande variedade de adesivos à base de cianoacrilatos: cianoacrilatos de etila, de baixo odor, éteres de cianoacrilatos, de baixa viscosidade, de alta viscosidade, para trabalho a altas temperaturas, etc. O adesivo usado no presente trabalho é um éter de cianoacrilato de baixa viscosidade.

3.2.2. Características do neoprene

A borracha de neoprene é um polímero obtido a partir do cloropreno, apresentado na Figura 3.15, a seguir.

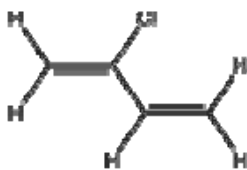
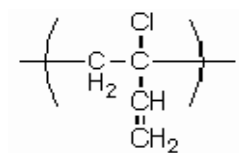


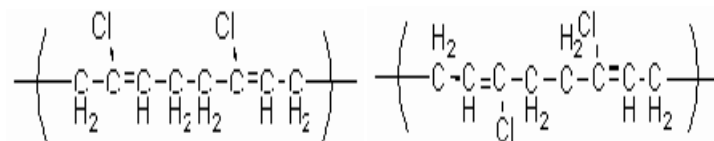
FIGURA 3.15 MOLÉCULA DO CLOROPRENO

Diferentes análises com FTIR apresentaram que os produtos da isomerização do cloropreno são:

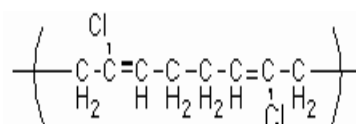
- Sequências lineares de unidades de trans-2-cloro -2-butadieno;



- Produtos da polimerização dos carbonos 1,2;
- Produtos da polimerização dos carbonos 3,4, 5,7;



- Isômeros derivados da relação cabeça (carbono 1) cauda (carbono 4) de dois monômeros.
- Isômeros derivados da adição entre a cabeça do monômero e a cabeça do outro.



Existe também o composto com matriz de neoprene. Esse material é uma combinação de uma camada de borracha expandida sob alta pressão e temperatura, que, quando vulcanizada, é revestida com tecido dos dois lados ou de apenas um lado. Suas principais características são: flexibilidade, elasticidade, resistência e proteção térmica.

3.2.3. Características da borracha butílica

A borracha butílica é um elastômero obtido por meio da polimerização de 98% de isobutileno com 2% de isopreno, distribuído de forma aleatória na cadeia do polímero. Poliisobutileno (PIB) é o homopolímero do isobutileno, em que se baseia a borracha butílica. É inserida na categoria das borrachas para aplicações especiais, em contraste com as borrachas para aplicações gerais, como a borracha natural (NR), a borracha de butadieno estireno (SBR) e a borracha de polibutadieno (BR). Na sua estrutura, apresenta dois grupos metil substituídos em todos os átomos de carbono da cadeia principal, que é polipropileno. A fórmula química do PIB é $-(\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2)_n-$, e sua estrutura está reproduzida na Figura 3.16.

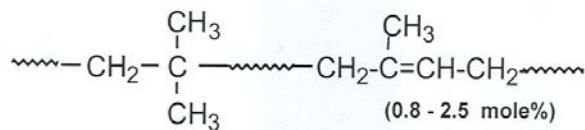


FIGURA 3.16 ESTRUTURA DA BORRACHA BUTÍLICA.

Fonte: MORATO, 2010.

O processo de vulcanização da borracha butílica pode ocorrer conforme três métodos: vulcanização com enxofre e aceleradores; vulcanização com quinona dioxima; vulcanização com resina. A borracha vulcanizada apresenta propriedades como: elevado amortecimento, boa flexibilidade a baixas temperaturas e boa resistência à compressão.

O relativo baixo grau de insaturação apresentado pela borracha butílica (IIR), comparado com o das borrachas de NR, SBR e BR, é o responsável pela grande resistência da borracha butílica ao oxigênio, ao ozônio e ao calor (MORATO, 2010).

3.2.4. Características do HMDSO

Os compostos que têm a fórmula química $\text{SiH}_3(\text{OSiH}_2)_n\text{OSiH}_3$ são denominados siloxanos, assim existem, dependendo do número de átomos de silício presentes o disiloxano, trisiloxano, etc. No caso de apresentar grupos $-\text{Si}-\text{O}$ na cadeia principal e grupos laterais ligados a átomos de silício, este tipo de polímeros é conhecido como poliorganosiloxanos ou silicones.

O Hexametildisiloxano (HMDSO) é um líquido não tóxico (temperatura e pressão atmosférica), ambientalmente amigável e fácil de manejar. A fórmula química do HMDSO é $\text{O}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2$, a molécula é apresentada na Figura 3.17.

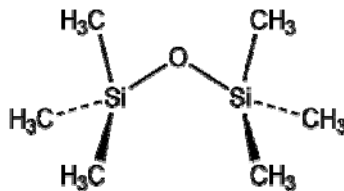


FIGURA 3.17 MOLÉCULA DO HMDSO

A molécula do HMDSO é um composto bifuncional, o que lhe permite atuar como agente de acoplamento entre superfícies de diferente natureza. Por exemplo, quando colocado na junta adesiva vidro-polímero, o siloxano forma uma ligação química com o vidro, através de uma ponte de siloxano; já o outro grupo funcional se une ao polímero (SUN, 2001).

A obtenção de camadas de HMDSO se dá tanto por reações químicas convencionais, quanto por descargas elétricas aplicadas a vapores orgânicos à baixa pressão. Este último processo é convencionalmente chamado polimerização a plasma (PINTO, 1992). Os processos convencionais são, pelos mecanismos envolvidos, diferentes dos processos de polimerização por plasma. Na polimerização por plasma são os elétrons presentes que produzem excitação e ruptura das ligações químicas do material orgânico presente no plasma desencadeando reações químicas no plasma. Estas reações acontecem tanto na fase gasosa como no substrato permitindo a formação do polímero. Neste processo a natureza do polímero formado é altamente dependente dos parâmetros de operação como pressão, fluxo de gás, potência aplicada à descarga e parâmetros geométricos como a forma do reator e eletrodos.

O processo de polimerização do HMDSO por plasma tem sido amplamente estudado (DAÍ et al., 2009; DOMINGUEZ et al., 2002; SCHWARZ, 1998). Dependendo dos parâmetros empregados é possível a obtenção de filmes de HMDSO com características orgânicas e também camadas com características inorgânicas.

3.3. Métodos de modificação de superfície para obter adesão

Existem diferentes métodos de preparação e limpeza de superfície com vistas à adesão entre materiais de diferente natureza. No caso dos metais, os tratamentos tradicionais podem ser classificados em três tipos: mecânicos, químicos e eletroquímicos. A seguir, comentam-se os tratamentos mais comuns e o tratamento com plasma para a promoção de adesão.

3.3.1. Tratamentos de superfície tradicionais

Os tratamentos mecânicos objetivam modificar a morfologia da superfície, gerando a rugosidade que favorece o processo de adesão. Os processos mecânicos como a abrasão e o jato de areia, podem ser feitos manualmente ou de forma mecanizada. Adicionalmente, esses processos podem ser secos ou molhados. Caracterizam-se pelo emprego de altas quantidades de energia e/ou pela geração de resíduos industriais altamente poluentes.

Os tratamentos químicos da superfície têm a finalidade de criar grupos funcionais na interface dos aderentes, para melhorar o desempenho da junta adesiva. No caso de elastômeros, são usados solventes para provocar alterações moleculares na superfície, ácidos e oxidantes para aumentar a polaridade da superfície, assim como pré-tratamentos com tolueno e xileno para produzir *primers*, processo que gera ainda subprodutos perigosos (AWAJA et al., 2009). No caso dos metais, o uso de desengordurantes alcalinos serve para eliminar óleo, gordura e partículas da superfície. As soluções alcalinas usadas compreendem o uso de hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e carbonato de sódio. Geralmente, a peça é tratada e submersa num líquido que contém esses elementos, a uma temperatura que varia de 50°C a 95°C, é logo após enxaguada com água limpa (NASCIMENTO, 2006).

Outro processo empregado é a corrosão química úmida. A corrosão química com ácido sulfúrico e crômico tem sido considerada bom pré-tratamento para a obtenção de uma superfície oxidada que melhore as propriedades adesivas dos metais. O tempo de tratamento não passa de 10 *min*, mas há problemas relativos à segurança, em virtude da utilização de materiais corrosivos e tóxicos, com eliminação de resíduos perigosos (CRITCHLOW e BREWIS, 1996).

A obtenção de camadas com características adesivas na superfície do alumínio é outro método que melhora as propriedades adesivas desse metal. O processo de anodização com ácido crômico produz uma fina camada de óxido na superfície, altamente resistente à umidade. A anodização com ácido fosfórico tem a finalidade de formar uma capa protetora na superfície do metal; nesse caso, obtém-se uma camada de óxido altamente porosa. O componente fosfatado presente no óxido torna a camada produzida altamente resistente à umidade.

Em geral, os processos mencionados não podem ser manipulados com facilidade e apresentam problemas relativos à toxicidade, além de empregar altas quantidades de energia e poluir grandes quantidades de água.

3.3.2. Tratamento por plasma de baixa pressão

Irving Langmuir, num artigo publicado em 1928, definia o plasma como uma região onde as cargas de íons e elétrons estavam balanceadas (BRAITHWAITE, 2009). Nos anos 1930, foram estudados os fundamentos teóricos a respeito da Física de Plasmas. Foi a partir da década de 1970, no entanto, que o plasma surgiu como uma tecnologia aplicável na indústria, especialmente dos semicondutores. O plasma deixava o campo teórico e passava ao campo da utilidade prática. Nos anos que se seguiram, a tecnologia do plasma teve uma forte expansão, como forma de substituir as tradicionais tecnologias molhadas de tratamento de superfície por essa técnica nova, seca e eficiente.

O plasma permite realizar processos de limpeza de superfície, corrosão e deposição numa câmara de plasma simples, sem contato manual e com segurança, podendo ser monitorados e controlados em tempo real. A modificação de superfícies por meio do plasma é um processo ecologicamente correto e energeticamente eficiente em comparação com os tratamentos convencionais (EGITTO et al., 1994; FERNANDES et al., 2001), o que tem despertado grande interesse tanto em termos de pesquisa quanto em termos de tecnologia aplicada industrialmente (IFAM, 2010). O uso de plasma em nível industrial é possível mediante a otimização dos tempos do processo, das características dos produtos elaborados e dos custos de investimento.

3.3.2.1. Plasma. Conceitos e definições

O plasma é também conhecido como o quarto estado da matéria e pode ser definido como um gás parcialmente ionizado, com densidade aproximadamente igual de partículas negativas e positivas, que apresentam múltiplas interações; além disso, é macroscopicamente neutro (LISTON et al., 1994). Segundo Marques e Oliveira (2002): “existem cinco estados da matéria: sólido, líquido gasoso, plasma e condensado de Bose-Einstein. Uma substância qualquer pode existir em um ou mais desses três primeiros estados, dependendo apenas dos valores de determinados parâmetros, tais como temperatura e pressão. Em geral, se tivermos uma substância inicialmente no estado sólido, podemos, adicionando energia suficiente ao sistema, fazer que esta mude para o estado líquido, como por exemplo, aquecendo a substância. Se continuamos fornecendo energia ao sistema, até atingir pelo menos o calor de vaporização da substância, o líquido irá a vaporizar e será formado gás. Caso continuemos a fornecer energia ao sistema até que esta atinja o valor da energia de vaporização da substância o gás se ionizará, isso é, suas moléculas e átomos se separarão em elétrons e íons, resultando em uma sopa de íons e elétrons, a qual I. Langmuir chamou de plasma.”

3.3.2.2. Tipos de plasma

O plasma é um estado que se pode achar na natureza ou ser criado artificialmente. Exemplos de plasma na natureza são a aurora boreal, o raio numa tormenta e a ionosfera. Os plasmas produzidos artificialmente podem ser de diferente natureza, na Tabela 3.1 se pode observar distintos tipos de plasma obtidos artificialmente.

TABELA 3.1 DIFERENTES TIPOS DE PLASMAS OBTIDOS ARTIFICIALMENTE

Frequência da descarga (f)	Pressão do gás e temperatura do plasma (p, T_e, T_g)	
	Plasmas de Não-Equilíbrio (p baixa) $T_e \gg T_g$	Plasmas de Equilíbrio (p alta) $T_e \sim T_g$
De contínua a baixa ($0 \text{ Hz} < f < 10^4 \text{ Hz}$)	Descargas luminescentes	Descargas em arco, em gases a alta pressão
Radio Frequência (RF) ($10^5 \text{ Hz} < f < 10^8 \text{ Hz}$)	Descargas de RF capacitivas ou indutivas a baixa pressão	Plasma acoplado indutivamente.
Micro-ondas (MW) ($10^9 \text{ Hz} < f < 10^{11} \text{ Hz}$)	Descargas induzidas por MW a baixa pressão	“Plasmatron” ou pistola de plasma induzida por MW

p - pressão

T_e - Temperatura dos elétrons

T_g - Temperatura do gás.

Os plasmas podem ser divididos em: próximos do equilíbrio termodinâmico (plasmas quentes) ou distantes do equilíbrio termodinâmico (plasmas frios). Um plasma estaria em equilíbrio termodinâmico completo, se a temperatura de todos os elementos que o compõem fosse igual. Porém, pela perda de energia por convecção e radiação, não é possível alcançar o equilíbrio termodinâmico completo (NASCIMENTO, 1996).

Os plasmas frios podem ser obtidos a baixa pressão ou à pressão atmosférica. Os plasmas a baixa pressão são iniciados e obtidos por meio do emprego de uma fonte de DC, RF ou MW. Nesse processo, a descarga elétrica é mantida pelas colisões dos elétrons com as outras espécies presentes no plasma (íons, metaestáveis, ligações moleculares, etc) pela ação do campo elétrico gerado. No caso do plasma frio, T_e é muito alta, perto de 10^4 K (1eV), enquanto a temperatura das partículas pesadas (íons, moléculas, fragmentos de moléculas) acha-se próxima da temperatura ambiente (300 K ou 0,025 eV, $T_e \gg T_g$) (WERTHEIMER et al., 1999).

O plasma quente podem ser descargas de arco, plasma acoplado indutivamente ou pistola de plasma induzida por MW. Esse tipo de plasma se caracteriza por altas temperaturas dos elétrons, partículas neutras, espécies ionizadas, excitadas e dissociadas ($T_e \sim T_g$). O grau de ionização do plasma quente é próximo de 100%; no entanto, para o plasma frio o grau de ionização é baixo e varia entre 10^{-4} e 10% (DUTRA, 2002).

Dependendo da pressão de trabalho, o plasma pode ser obtido em baixa pressão (descarga luminescentes) ou em pressão atmosférica (coroa química). No caso do plasma de baixa pressão, a pressão de trabalho é da ordem de $0.1-10^3$ Pa. Os dois tipos de plasma constituem importantes métodos de modificação da superfície de materiais poliméricos e permitem trabalhar com uma grande variedade de gases, o que proporciona uma grande versatilidade de tratamentos. Essas técnicas ocasionam o bombardeamento por partículas altamente energéticas, lançando fótons na região UV e produzindo reações químicas na superfície, o que resulta em limpeza, reticulação ou modificação química da superfície. Esses efeitos ocorrem, muitas vezes, de forma conjunta, e dependem sensivelmente das variáveis de operação do plasma, controladas pelo pesquisador (D'AGOSTINO, 1993).

Os parâmetros que permitem caracterizar a descarga podem ser de dois tipos: os básicos, que são aqueles intrínsecos ao estado de plasma criado; e os externos, que podem ser controlados com o equipamento de plasma.

3.3.2.4. Parâmetros básicos do processo de plasma

Os parâmetros básicos do plasma são aqueles que determinam as características físicas e químicas do plasma resultante: distribuição de energia dos elétrons; energia média do elétron; densidade dos elétrons; tempo de residência das moléculas; densidade do gás; temperatura no plasma; caminho livre médio; comprimento de Debye; bainha do plasma (D'AGOSTINO,1993; DENES e MANOLACHE, 2004) Cada um desses parâmetros é explicado a seguir.

- **Distribuição de energia dos elétrons ($f(E)$) e energia média do elétron.**

A distribuição de energia dos elétrons ($f(E)$) pode ser expressa pela equação:

$$f(E) = c_1 \varepsilon^{1/2} \exp(-c_2 \varepsilon^x) \quad (3.13)$$

Onde:

ε - energia do elétron

c_1 e c_2 -parâmetros dependentes da energia do elétron e o valor de x

$x=1$ para a distribuição de Maxwell

A energia media do elétron esta determinada pela equação:

$$\varepsilon^- = \frac{1}{2} m c^2 = \frac{3}{2} kT \quad (3.14)$$

Onde:

ε^- - energia media do elétron

m - massa do elétron

c - velocidade da luz

k - constante de Boltzmann

T - temperatura

A estimação da energia média dos elétrons e da densidade de distribuição é efetuada pela sua relação com os parâmetros externos do plasma. Com o aumento da pressão a energia dos elétrons decresce e com ela também diminui a densidade total dos elétrons (n_e). Por outro lado, conforme a pressão incrementa, a energia média do elétron decresce devido a que as colisões inelásticas entre os elétrons e as moléculas de gás aumentam.

- **Tempo de residência das moléculas gasosas no plasma (τ):**

O tempo de residência é o tempo médio durante o qual a molécula de um gás permanece dentro da câmara do reator de plasma. Segundo D'Agostino (1993), o tempo médio pode ser calculado desta forma:

$$\tau = \frac{V}{S} = \frac{pV}{pS} = \frac{pV}{Q} \quad (3.15)$$

Onde:

V - volume da câmara do reator

S - velocidade de bombeamento

P - pressão

Q - taxa de escoamento

A velocidade de bombeamento é o volume de gás por unidade de tempo que é retirado do reator pela bomba. No entanto, a taxa de escoamento é o produto da pressão

pela velocidade de bombeamento, ou seja, esse índice representa a quantidade das moléculas gasosas, num determinado volume, que é extraída do reator por unidade de tempo (CHAPMAN, 1980)

- **Temperatura no plasma e distribuição de energia do elétron.**

Em plasmas a baixa pressão, os elétrons, íons e moléculas neutrais não estão em equilíbrio térmico. Esse estado de não-equilíbrio é criado pelas diferentes maneiras de ganho e perda de energia das partículas dentro do plasma. Os elétrons podem aumentar seu nível de energia num campo elétrico, mas as moléculas neutrais não podem (YASUDA; 1985). Os elétrons não perdem energia pelas colisões elásticas com as moléculas; no entanto, as moléculas e os íons perdem sua energia nas colisões molécula-molécula ou molécula-íon. Portanto, a diferença no nível de energia dos elétrons, moléculas e íons é muito grande. Em plasmas de baixa pressão $T_e \gg T_{molécula}$, de fato, T_e é da ordem de $10^4 K$, porém T_{ions} oscila de 300 a 1000K, e $T_{moléculas}$ é de 300K, aproximadamente (YASUDA, 1985).

Para o plasma em estado de não-equilíbrio térmico, a distribuição de velocidades das partículas que o compõem segue a distribuição de Maxwellian. A distribuição de Maxwellian, quando considera que as partículas componentes do gás podem mover-se unicamente numa direção, se expressa pela equação reproduzida a seguir:

$$f(v) = A \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{mv^2}{kT} \right) \right] \quad (3.16)$$

$$A = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.17)$$

Onde:

f - numero de partículas com velocidades entre v e $v+dv$ por volume (cm^3)

m -massa da partícula

v - velocidade da partícula

k - constante de Boltzmann

T - temperatura de partícula

A - constante

n -massa específica da partícula

Quando considerado o movimento numa única direção das partículas de um gás no equilíbrio termodinâmico, a energia cinética média pode ser assim calculada:

$$E_m = \frac{1}{2}kT \quad (3.18)$$

Considerando o movimento das partículas em três direções, pode-se calcular a energia cinética média deste modo:

$$E_m = \frac{3}{2}kT \quad (3.19)$$

$$E_m = mv^2 = \frac{3}{2}kT \quad (3.20)$$

Segundo as equações obtidas, podemos afirmar que a energia cinética está relacionada à velocidade das partículas e também à sua temperatura.

- **Caminho livre médio**

No estado gasoso, as colisões que ocorrem entre as partículas devem-se ao movimento aleatório browniano das moléculas do gás. As colisões são geralmente fracas e de curta duração (NASCIMENTO, 2006). No plasma, as partículas que o compõem

interagem entre si, e o caminho percorrido pela partícula entre cada colisão não perfaz uma linha reta. O caminho livre é definido como a distância que percorre uma partícula entre duas colisões sucessivas. O valor do caminho livre percorrido pela partícula no plasma se distribui em torno de um valor médio. O caminho livre médio (λ) pode definir-se como:

$$\lambda = \frac{1}{\pi N(r_1 + r_2)^2} \quad (3.21)$$

Onde r_1 e r_2 são os raios das partículas que colidem e N é a quantidade de partículas por unidade de volume. O caminho livre médio é inversamente proporcional à densidade do gás e, portanto, à pressão

Para o elétron, que é menor que as partículas gasosas, o caminho livre médio pode ser definido como: $\lambda_e = 5,66\lambda_g$ (NASCIMENTO, 2006). Em outras palavras, o caminho livre médio percorrido por um elétron é 5,66 vezes maior que o caminho livre médio percorrido por uma partícula gasosa.

- **Comprimento de Debye, bainha do plasma**

O estado de plasma é considerado macroscopicamente neutro. Em gases ionizados pelo efeito de uma descarga elétrica, a formação e o desaparecimento de partículas com carga acontecem de maneira simultânea e independentemente uma da outra. Entretanto, a velocidade de movimento e aceleração dos íons e dos elétrons no campo elétrico é diferente; assim, a neutralidade do plasma deve ser analisada com maior cuidado (YASUDA, 1985).

Se forem inseridos no interior do plasma dois corpos, um com carga negativa e outro com carga positiva, e aplicar-se uma diferença de potencial entre eles, espera-se a

criação de um campo elétrico no plasma em razão da diferença de potencial, provocando uma perturbação no plasma. Com o objetivo de atenuar a mencionada perturbação, os dois corpos irão atrair partículas de cargas opostas (DENES e MANOLOCHE, 2004; CHAPMAN, 1980). Como resultado, as partículas atraídas recobrem os corpos, formando uma camada chamada “bainha do plasma” como apresentado na Figura 3.18. A bainha do plasma controla a energia dos íons, bombardeando a superfície das amostras colocadas no plasma, fato que afeta diretamente a taxa de corrosão da superfície (REYES, 2003).

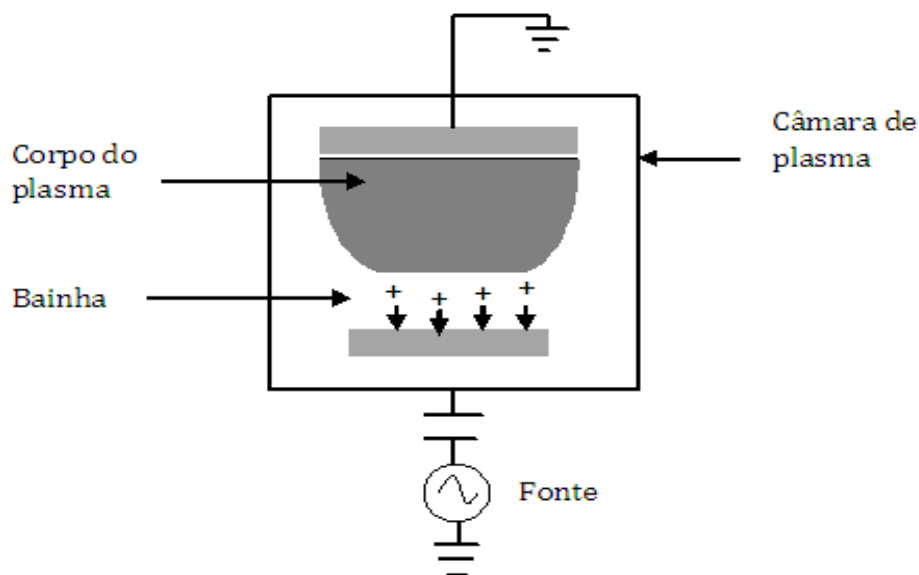


FIGURA 3.18 ESQUEMA DA BAINHA DO PLASMA NUM REATOR RIE.

Fonte: REYES, 2003

O plasma produzido mediante uma fonte DC apresenta dois eletrodos: o cátodo e o ânodo. Próximo ao eletrodo com carga negativa, a densidade de íons será maior que a densidade de elétrons, o que produz pouca intensidade de radiação visível nas proximidades da região catódica, em virtude da baixa densidade de elétrons nessa zona, que é conhecida como “espaço negro” ou “*dark space*” (NASCIMENTO, 2006)

O comprimento de Debye determina o raio da esfera (Esfera de Debye) dentro do plasma no qual a neutralidade do plasma pode ser quebrada (DENES e MANOLOCHE,

2004). O comprimento de Debye (λ_D) diz quão rápido a perturbação do potencial elétrico do plasma será atenuada e assim pode ser definido:

$$\lambda_D = \left(\frac{kT_e}{4\pi n_e e^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.22)$$

Numa distância λ_D , o valor da perturbação do potencial elétrico se reduzirá em 0,37 do seu valor inicial (CHAPMAN, 1980). O comprimento de Debye pode ser representado também pelas equações que se seguem:

$$\lambda_D(cm) = 6,9 \left(\frac{T_e(K)}{n_e(cm^{-3})} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.23)$$

$$\lambda_D(cm) = 743 \left(\frac{T_e(eV)}{n_e(cm^{-3})} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.24)$$

Onde:

λ_D - Comprimento de Debye (cm)

k - Constante de Boltzman

T_e - Temperatura dos elétrons

n_e - densidade dos elétrons.

e - carga do elétron.

Um gás ionizado é considerado plasma, se $\lambda_D \ll L$, ou seja, se o comprimento de Debye (λ_D) é muito menor que as dimensões físicas da região do plasma (L). No caso, quando $\lambda_D \sim L$, a neutralidade do campo elétrico não estaria garantida e o gás ionizado não poderia ser considerado plasma.

3.3.2.5. *Parâmetros externos do processo de plasma*

Os parâmetros externos consistem naqueles que podem ser controlados com o equipamento e são os seguintes:

- Geometria do reator;
- Tipo de excitação;
- Frequência;
- Potência;
- Fluxos de gases;
- Pressão;
- Tipo de gás.

A geometria do reator e o tipo de excitação são fixos para o equipamento escolhido; já frequência, potência, fluxo e tipo de gás e pressão podem variar, dependendo dos objetivos da pesquisa a ser realizada.

O elétron tem um papel fundamental no processo de geração e sustentação do plasma. A frequência RF influencia na energia dos elétrons no plasma. Segundo Planck, a energia de um quantum é igual a " $h\nu$ ", onde ν é a frequência e h a constante de Planck. Assim, quanto maior a frequência, maior a energia dos elétrons no plasma. A potência de trabalho exerce influência na concentração dos elétrons (D'AGOSTINO, 1993). Um aumento na potência produz um aumento na concentração de elétrons.

A energia média dos elétrons no plasma depende diretamente da pressão. À medida que aumenta a pressão, há uma diminuição da energia dos elétrons. Isso pode ser explicado pelo fato de que, conforme aumenta a pressão aumentam as colisões inelásticas das

moléculas do gás e dos elétrons, nas quais os elétrons transferem energia para o gás. A pressão no plasma e o fluxo de gás estão diretamente relacionados: quanto maior o fluxo de gás, maior pressão na câmara para uma mesma velocidade de bombeamento.

Porém, no processo de plasma os parâmetros de trabalho apresentam múltiplas interações entre si, conforme apresenta a Figura 3.19. A modificação resultante na superfície tratada vai depender das características do plasma gerado, que por sua vez é a consequência de todas essas variáveis trabalhando conjuntamente.

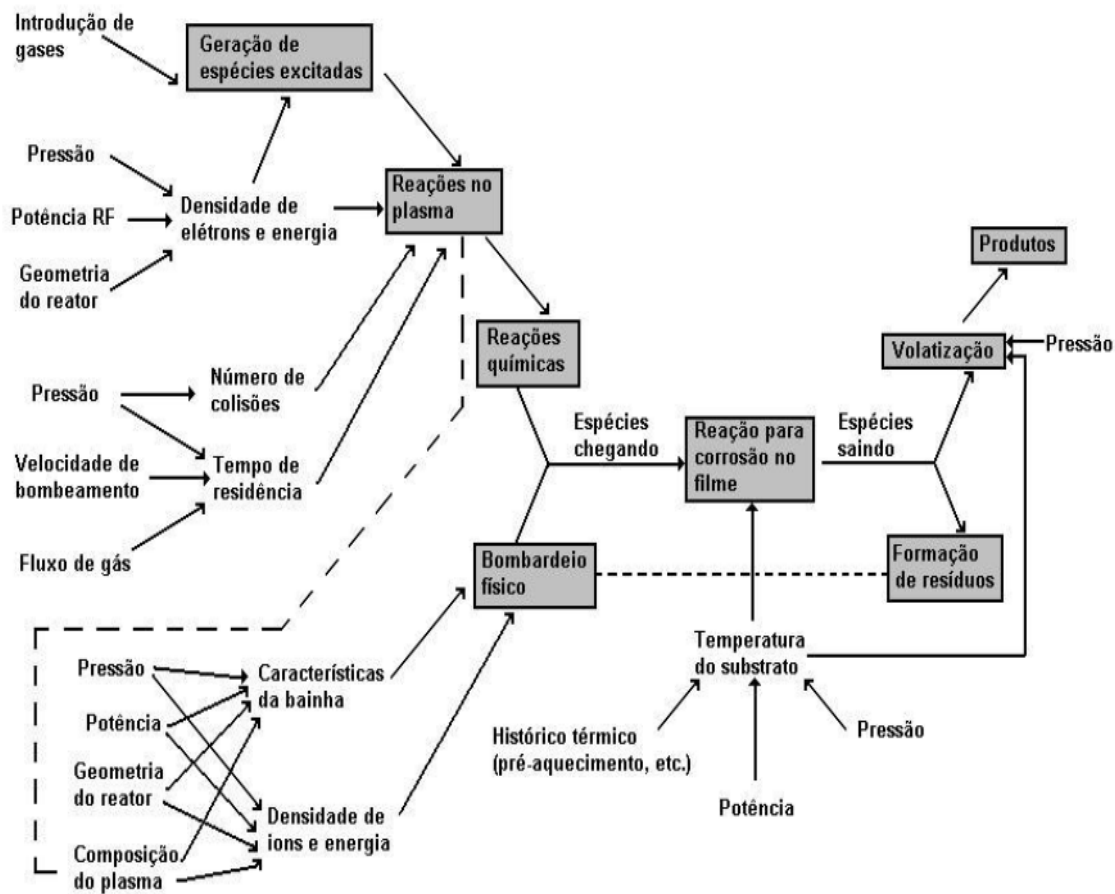


FIGURA 3.19 INTERAÇÃO DOS DIFERENTES PARÂMETROS DO PLASMA E SUA INFLUÊNCIA NO PROCESSO DE ETCHING.

Fonte: REYES, 2003

3.3.2.6. Processos de modificação da superfície com plasma

A flexibilidade da técnica de tratamento de materiais por meio de plasma de baixa pressão permite realizar diversas modificações na superfície dos materiais tratados, entre elas destacam-se:

- Limpeza de superfície.
- *Etching* ou gravura.
- Ativação por plasma,
- *Grafting* na superfície,
- Polimerização por plasma,

Esses efeitos podem co-existir nos tratamentos por plasma, mas dependendo dos parâmetros de trabalho escolhidos é possível potencializar uma modificação em particular. As modificações apresentadas são comentadas a seguir:

1. Limpeza de superfície

Todos os metais, durante seu processo de transformação, recebem em algum momento uma cobertura de óleo protetor ou lubrificante, o qual tem que ser eliminado antes que ocorra um processo de recobrimento anticorrosão, pintura etc. A limpeza na superfície de metais é o primeiro passo em qualquer tratamento de superfície. O propósito do processo de limpeza é remover impurezas, como resíduos de lubrificantes, pó, pequenas partículas de metal, dentre outros (Ver Figura 3.20).

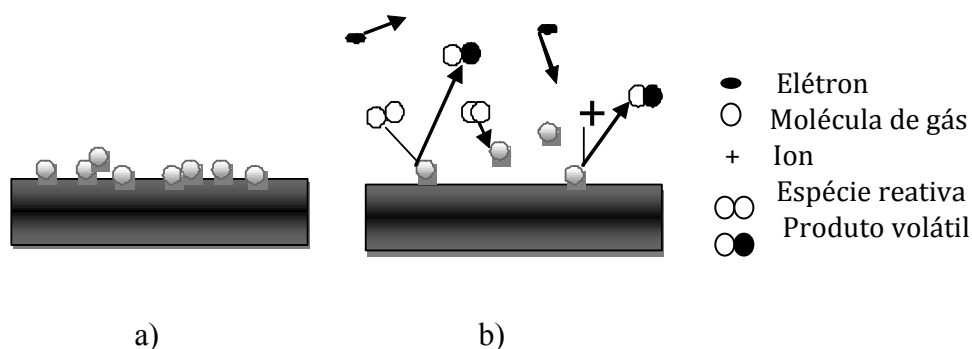


FIGURA 3.20 PROCESSO DE LIMPEZA COM PLASMA A) ANTES B) APÓS DO TRATAMENTO

A limpeza de superfícies por meio do emprego de plasma a vácuo pode ser realizada de diversas maneiras: corrosão física (*sputtering*³), corrosão química (*etching*) ou qualquer combinação desses processos. O processo de limpeza mais favorável, especialmente para a limpeza de contaminantes orgânicos, como depósitos de lubrificantes, é o plasma *etching*. Nesse processo, a limpeza acontece pela reação entre o gás altamente reativo do plasma, por exemplo O_2 , com os contaminantes da superfície do metal.

Segundo Belkind (1996), para que uma superfície seja considerada limpa é necessário que o metal esteja em condições de satisfazer a etapa seguinte do processo de produção. Na indústria, um ângulo de contato entre a superfície do metal e o líquido depositado de 10° ou menos é um dos critérios empregados para determinar que uma superfície esteja limpa (NASCIMENTO, 2006).

Um processo de limpeza é considerado bom se garante: a) pequeno tempo de processamento; b) boa limpeza da superfície; c) homogeneidade na superfície depois do tratamento; d) pouca modificação das propriedades da massa do material durante o

³É um processo físico no qual os átomos em um substrato sólido são obrigados a passar à fase gasosa devido ao bombardeamento do substrato por íons energéticos.

processo. As técnicas desenvolvidas mediante o emprego de plasma atendem a todas essas exigências.

2. *Etching*

O processo de corrosão (*etching*) produz a remoção de agentes não desejados da superfície do substrato. Esse processo pode-se realizar de diferentes maneiras, e uma delas é mediante o uso de plasma. No processo de *etching* por plasma são usados gases que eliminam da superfície o material indesejado. Para efetuar o processo de *etching*, primeiro são geradas espécies reativas no plasma. Depois, as espécies são transportadas por difusão até a superfície do substrato, onde são absorvidas, ocorrendo reações químicas que formam produtos voláteis retirados por uma bomba, isto é, uma corrosão seca. O balanço entre a reação química das espécies do plasma com o substrato e o processo físico de bombardeio de íons determina o resultado do processo de corrosão seca (REYES, 2003).

A corrosão pode acontecer por dois tipos de processos, físico ou químico. No processo físico (*sputtering*) o impacto dos íons no plasma acarretam a ejeção do material em forma de fragmentos moleculares, já no processo químico (*etching*) acontece reação química entre as espécies reativas e o polímero, as espécies voláteis geradas se desolvem do polímero (PINTO, 1992)

Processo de etching reativo (RIE)

No equipamento empregado para realizar o *etching* reativo, o substrato é colocado no eletrodo que está polarizado pelo sinal de RF. Caracteristicamente, um sistema RIE consta de uma câmara cilíndrica com eletrodos paralelos. O eletrodo ligado ao sinal é isolado da câmara que atua como “terra”. A entrada dos gases acontece pela parte superior da câmara, por pequenos orifícios. A fonte de RF usada é geralmente de 13,56 MHz.

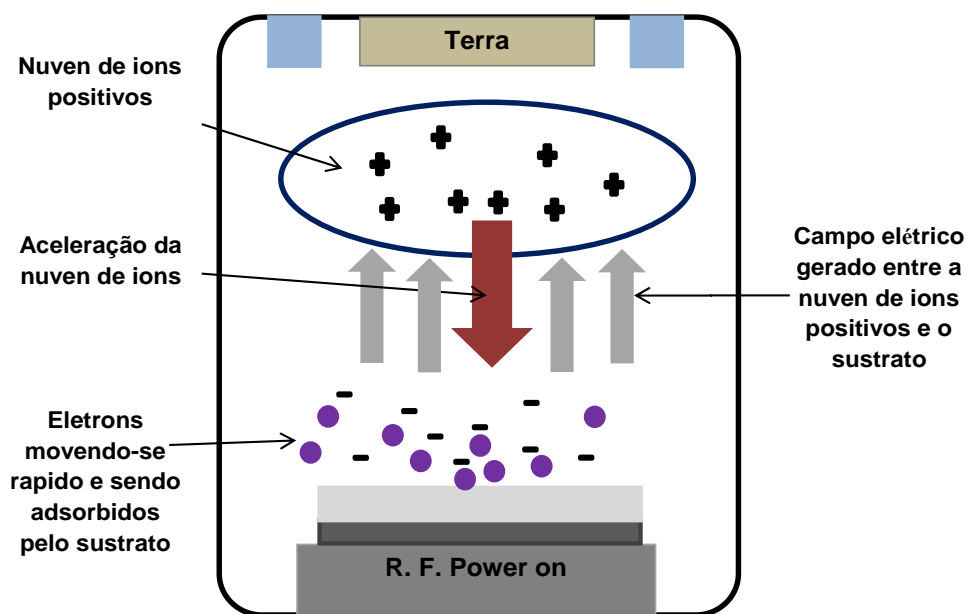


FIGURA 3.21 ESQUEMA DO PROCESSO DE REACTIVE ION ETCHING (RIE)

Fonte: MATTHIEU, 2010

A oscilação do campo elétrico ioniza as moléculas do gás por remoção dos elétrons das moléculas de gás. Em cada ciclo do campo, os elétrons menos pesados movem-se na direção do substrato, conferindo-lhe carga negativa. Essa carga produz uma voltagem negativa no substrato, da ordem de algumas centenas de volts. No entanto, os íons que apresentam maior massa se movem pouco, criando uma nuvem de íons positivos, como apresentado na Figura 3.21. A diferença de carga entre o substrato e a nuvem de íons positivos gera um campo elétrico, o que faz a nuvem de íons acelerar-se em direção ao substrato, incrementando o processo de *etching* na superfície. Devido à direção vertical dos íons reativos, o *etching* ocorrido nesse equipamento é considerado anisotrópico.

A reprodutibilidade do processo depende das condições iniciais do reator. O acúmulo de produtos da corrosão, o número de amostras ou a adsorção de umidade nas paredes do reator afeta a taxa de corrosão, pelo tanto, e os resultados do processo. Para um maior controle do processo é preciso entender a natureza dos mecanismos de corrosão.

O processo de corrosão RIE é caracterizado por uma combinação de mecanismos químicos e físicos. Conforme os parâmetros empregados, as espécies químicas presentes na câmara podem reagir com o substrato, favorecendo o processo de corrosão química ou potencializando o processo de corrosão física. O bombardeio físico é controlado pelas propriedades da bainha do plasma e dos íons que participam no bombardeio (REYES, 2003).

3. Ativação por plasma

A ativação por plasma consiste na introdução ou substituição de grupos funcionais na cadeia polimérica por outros grupos com características selecionadas. Essa modificação inclui acoplamento dos radicais livres com espécies reativas presentes no plasma. Devido à ampla variedade de gases que podem ser usados, pode-se incorporar também uma grande variedade de grupos funcionais na superfície, como: -OH, -NH₂, -COOH etc. (D'AGOSTINO, 1993; STROBEL et al., 1994; EVANS ANALYTICAL GROUP, 2003), sendo possível produzir polímeros com alta concentração de grupos funcionais específicos.

4. Grafting

Ao introduzir na câmara um monômero insaturado, isso produz a iniciação na fase gasosa por quantidades significativas de radicais livres e formação de um polímero. A graftização (ou enxerto) é produzida quando as cadeias do polímero formado são inseridas por ligação covalente sobre o substrato. O processo de *grafting* é altamente influenciado pela natureza do substrato. Na Figura 3.22 é apresentado um esquema do processo de enxerto e o processo de polimerização por plasma.

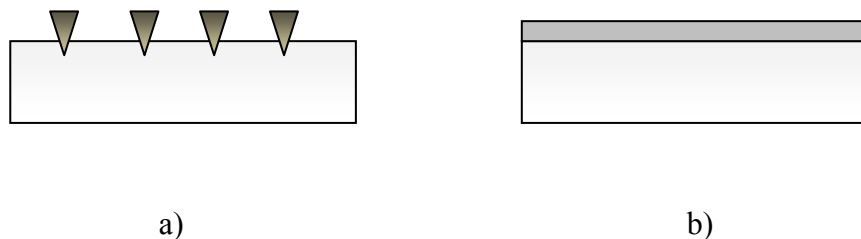


FIGURA 3.22 ESQUEMA A) PROCESSO DE ENXERTO B) PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA

Fonte: YASUDA, 1985

5. Polimerização por plasma

A polimerização por plasma utiliza gases ou vapores que possam fracionar-se e sofrer polimerização sob influência de um campo de radiofrequência (RF). Isso permite que alguns materiais com funcionalidade zero (em termos de insaturação), os quais por polimerização convencional não são considerados monômeros, possam ser polimerizados por intermédio dessa técnica (D'AGOSTINO, 1993). As características da camada do polímero obtidas dependem em grande medida dos parâmetros do plasma utilizado e diferem substancialmente das dos polímeros obtidos por polimerização convencional. A polimerização por plasma permite obter camadas finas, na faixa de 500\AA - $1\text{ }\mu$, altamente reticuladas, com alto grau de aderência a uma variedade de substratos, como polímeros, vidros, metais, fibras etc. (D'AGOSTINO, 1993; FERNANDES et al., 2002). O fato de poder depositar uma camada sem alterar a composição química do substrato é de suma importância, pois o campo da engenharia de superfície de sólidos com camadas finas é muito amplo.

A deposição, por plasma, de camadas finas de polímeros sobre metais, com uma grande força de ligação interfacial, é uma alternativa aos tratamentos tradicionais (FERNANDES et al., 2002). Em particular, a deposição de organosilanos é de especial interesse, pelo fato de que aproximadamente uma dezena de integrantes dessa família é

suficientemente volátil a temperaturas próximas à ambiente, o que os torna de fácil utilização em processos que envolvem plasma. Além disso, são pouco tóxicos, pouco inflamáveis ou mesmo não-inflamáveis, baratos e disponíveis para usos comerciais.

O plasma é uma forma de polimerização com mecanismos próprios desta técnica. A polimerização a plasma pode acontecer por dois tipos de processos: polimerização induzida pelo plasma ou polimerização no regime de plasma. A polimerização induzida pelo plasma é também chamada polimerização molecular, neste processo acontece iniciação em fase gasosa, a partir de espécies reativas produzidas desde o monômero, é um processo desde a fase gasosa à fase sólida. Já na polimerização no regime de plasma o monômero é decomposto pelo plasma em átomos, moléculas excitadas ou radicais livres que existem no estado neutro e ionizado. Estes se recombinaem dando origem às novas moléculas, ou a polímeros intermediários, que por sua vez podem ser dissociados pela ação do próprio plasma. Desta forma, a fragmentação e recombinação sucessiva das espécies químicas darão origem ao filme de polímero (VILCHE PEÑA, 1991). Fixando a pressão e a potência de descarga, a taxa de deposição do polímero é dada em função do fluxo do monômero, como se pode observar na Figura 3.23.

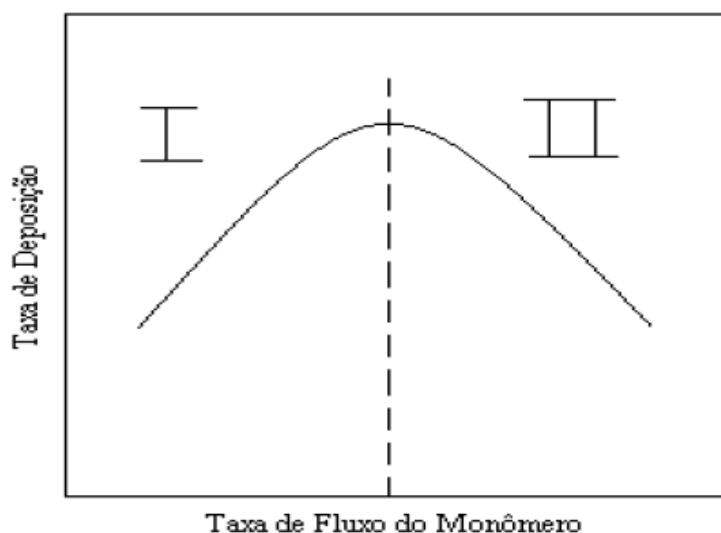


FIGURA 3.23 TAXA DE DEPOSIÇÃO EM FUNÇÃO DA TAXA DO FLUXO DO MONÔMERO.

FONTE: NASCIMENTO, 2006

Segundo Yasuda (1985), na região I existe a energia necessária para que aconteça a ionização do monômero, mas não há quantidade suficiente de monômero na câmara. A região I também é conhecida como “região deficiente de monômero”. Por outro lado, a região II apresenta suficiente quantidade de monômero para a ocorrência do processo de polimerização, mas há insuficiente quantidade de energia; por esse motivo, é conhecida como “região deficiente de energia”. A taxa de deposição de um polímero é a diferença entre a taxa de polimerização e a taxa de corrosão.

Os filmes depositados por plasma apresentam um grande grau de *cross-linking* se comparados com os polímeros obtidos pelos métodos de polimerização convencionais (SUCHENTRUNK, 1999). Isto é devido que no processo de polimerização acontece fragmentação do monômero na fase gasosa, a diferença dos processos convencionais, onde a excitação do monômero acontece em fase líquida. Os filmes obtidos por polimerização a plasma são não porosos pelo que resistem bem à corrosão. A adesão da camada depositada com o substrato é boa devida á intensiva ativação da superfície do substrato pela reatividade do plasma. As características dos filmes obtidos dependem fortemente das condições de deposição utilizadas.

Os processos que ocorrem numa câmara de polimerização são complexos, e não completamente entendidos. Podemos asseverar que o entendimento destes processos está num nível bem menos avançado que suas aplicações. Os mecanismos que tomam lugar na polimerização a plasma, assim como a influencia dos parâmetros de trabalho do plasma nas características dos filmes obtidos constitui um campo de pesquisa de enorme atualidade.

3.4. Adesão, Plasma e Radiação

O plasma apresenta emissões de luz próximas da zona ultravioleta (VUV) e da luz visível. O espectro das emissões de VUV (situa-se na faixa de 100 a 200 nm) é muito

complexo: depende fortemente das variáveis do plasma que as produz, da composição do gás, da pressão e da potência. A radiação VUV pode quebrar qualquer ligação orgânica e iniciar uma rápida reação química baseada em radicais livres (STROBEL et al., 1994; FOZZA et al., 1998; FOZZA et al., 1999; WERTHEIMER et al., 1999). Além disso, os fótons são capazes de se absorver na superfície, influenciando as características do plasma.

A radiação energética VUV do plasma tem vários efeitos sobre a superfície de materiais orgânicos. A radiação com comprimento de onda (λ) menor que 178 nm podem provocar fotoiniciação, dissociação das ligações e produção de radicais livres capazes de excitar grupos específicos (TERLINGEN, 2006; WERTHEIMER et al., 1999). Isso pode gerar quebra das cadeias, reordenamentos ou eliminação de grupos funcionais específicos. Os radicais formados na superfície podem causar reticulação, reagir com espécies do plasma ou com o oxigênio, quando expostos ao ar (TERLINGEN, 2006).

Experimentos realizados em superfícies de polímeros expostas a VUV, sem contato dos radicais livres ou íons provenientes do plasma, mostram grande influência de VUV nas reações ocorridas quando uma amostra é submetida ao tratamento com plasma (STROBEL et al., 1994; FOZZA et al., 1999). Nas últimas décadas, têm-se desenvolvido lâmpadas de alta irradiação e com as quais se podem obter emissões de VUV nas faixas desejadas. Essas lâmpadas podem ser usadas para provocar processos fotoquímicos sobre a superfície de polímeros, modificando suas características (WERTHEIMER et al., 1999). Sabe-se que a VUV produzida no plasma é essencialmente a mesma luz que é produzida por uma lâmpada UV com o mesmo comprimento de onda (STROBEL et al., 1994).

A energia de fóton na faixa de radiação VUV corresponde, no mínimo, ao dobro da energia que apresenta uma ligação covalente na maior parte das moléculas (FOZZA et al., 1999). Isso tem um importante papel nos processos de fotoiniciação, tanto na superfície dos polímeros como na fase gasosa. De fato, a radiação VUV pode quebrar qualquer ligação orgânica e iniciar uma rápida reação química baseada em radicais livres (STROBEL, 1994).

O espectro das emissões de VUV é muito complexo, depende fortemente das variáveis do plasma que o produz, da composição do gás, da pressão, da potência etc.; no entanto, o parâmetro mais influente é a frequência. A intensidade da emissão é maior quando se utiliza RF do que quando se emprega MW (STROBEL, 1994).

O espectro de adsorção do substrato e o comprimento de onda utilizada têm, conjuntamente, uma função fundamental na modificação da superfície dos polímeros. É preciso considerar que nem toda emissão é capaz de modificar a superfície de um polímero. Por exemplo: se analisarmos o coeficiente de adsorção do Polietileno (PE), pode-se observar que não varia para $\lambda > 170$ nm (STROBEL, 1994); sendo assim, a luz com comprimento de onda maior que esse valor não será adsorvida, ou seja, não influenciará as propriedades do PE. De fato, tem-se verificado que o ângulo de contato do PE não é afetado pela radiação com comprimento de onda maior que 170nm.

O plasma de H_2 apresenta uma intensa emissão em 160 nm e em 121.5 nm. O N_2 e o O_2 também possuem linhas de emissão na região VUV (em 130.5 nm, por exemplo). Gases raros, como He e Ar, têm emissões espectrais importantes, muitos com intensas emissões de VUV. Em muitas ocasiões, essas emissões podem não ser originadas a partir de gases, e sim a partir das impurezas presentes, como o vapor de água, por exemplo. Isso acontece por causa de uma eficiente energia de transferência a partir de metaestáveis de larga vida como He^* ou Ar^* (efeito Penning⁴). Tem-se comprovado ainda que pequenos traços de impurezas possam provocar intensas emissões. Em processos industriais que envolvem substratos poliméricos, dessorção de gases (H_2 , H_2O , hidrocarbonetos, etc.) também pode ocasionar intensas emissões de VUV.

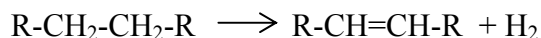
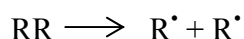
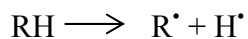
⁴Na ionização penning as partículas metaestáveis, através de colisões, transferem energia para partículas neutras, causando assim a ionização delas.

O comportamento da fonte que gera a modificação (por exemplo, o plasma), combinado com as características químicas do substrato a ser modificado, determina o processo de modificação superficial. Por exemplo: dentre os polímeros comerciais, o PE (polietileno) possui uma das estruturas mais simples, além de apresentar um espectro de adsorção simples. Segundo Wertheimer et al. (1999), o coeficiente de adsorção do PE é pequeno para comprimentos de onda maiores de 160 nm, mas aumenta consideravelmente para comprimentos de onda abaixo desse valor. A 120 nm, por exemplo, o coeficiente de adsorção é 10^5 cm^{-1} ; no entanto, o maior valor do coeficiente de adsorção ocorre a 80 nm ($3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Esse nível de adsorção resulta da excitação dos elétrons das ligações C–C e C–H (quebra de ligações), com a conseqüente formação de radicais.

Todos os polímeros com ligações C–C e C–H, como o Polipropileno (PP), apresentam níveis de adsorção muito similares, enquanto os polímeros com múltiplas ligações ou anéis aromáticos possuem uma forte adsorção na faixa de $170 \text{ nm} < \lambda < 190 \text{ nm}$.

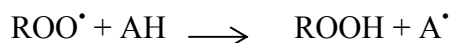
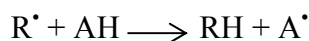
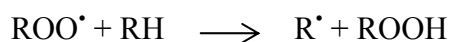
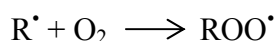
Para os polímeros que apresentam anel de benzeno — o Poliestireno (PS), por exemplo —, o coeficiente de adsorção quase se duplica, na faixa de 190 nm, quando comparado com o coeficiente de adsorção próximo de 240 nm (o comprimento de onda na qual ocorre a fotoquímica orgânica tradicional). Polímeros que têm na sua estrutura átomos com um par de elétrons (oxigênio e nitrogênio, por exemplo) também adsorvem fortemente comprimentos de onda maiores que 160 nm.

O tratamento com plasma induz a modificações químicas na superfície. Com relação a plasmas com características oxidantes, conhecem-se as seguintes reações:



Onde R são os grupos substituintes na cadeia do polímero.

Além das reações anteriormente mencionadas, também podem ocorrer outras que gerem radicais livres quando um polímero é submetido à ação de VUV, íons ou elétrons. Por exemplo:



A fotoquímica de polímeros no UV próximo (comprimento de onda de 380 - 200nm) e a comprimentos de onda visíveis tem sido estudada no caso dos polímeros mais amplamente utilizados. Na região VUV, o coeficiente de adsorção pode ser da ordem de magnitudes maiores, se comparadas com outras regiões do espectro eletromagnético. Quando se trabalha nesses comprimentos de onda, os fótons são adsorvidos pelas cadeias dos polímeros, gerando radicais e espécies reativas. Por exemplo: as cadeias alquílicas adsorvem os fótons com comprimentos de onda menores que 160 nm, provocando a formação de radicais e, conseqüentemente, reações químicas. No ataque fotoquímico das poliolefinas (PE e PP), um radical formado pode reagir com outro radical ou formar uma dupla ligação ao introduzir hidrogênio em um átomo de carbono vizinho. Esse radical pode também reagir com espécimes originários do ambiente para formar uma variedade de grupos funcionais.

Para $\lambda > 160$ nm, a adsorção de fótons por grupos funcionais pode provocar uma iniciação do tipo 2. Isso inclui reações de tipo Norrish de grupos C=O; similarmente, para o

grupo hidroxila (C–OH), éter (C–O–C) ou as estruturas com dupla ligação podem causar a formação de vários tipos de radicais depois da fotoexcitação.

Se submetemos PE à radiação VUV (proveniente de um plasma de H₂ e separado por uma janela VUV) em atmosfera de O₂, o tratamento resulta na incorporação de oxigênio na superfície do polímero. Pesquisas realizadas com diferentes materiais poliméricos, por exemplo, PE, PS e PMMA (polimetacrilato de metila) revelam que nesses materiais pode ocorrer *etching* apenas com o uso de VUV. Assim, é possível obter *etching* mais pronunciado quando se combina VUV à presença de gases como o O₂. Isso pode ser explicado pelo fato de que os mecanismos de *etching* envolvem sinergia entre a formação de radicais induzidos pela radiação VUV e o ataque dos sítios gerados por outros elementos, como o oxigênio atômico, por exemplo.

3.4.1. Polímeros tratados com plasma

O Polipropileno (PP) é uma poliolefina, formada basicamente por moléculas de carbono, o que lhe confere características de não-polaridade e hidrofobidade. O PP é amplamente empregado nas indústrias automobilística e de embalagens. Mas, como o PP é quimicamente inerte, apresenta poucas propriedades de adesão, que podem ser melhoradas com a aplicação, na superfície, de tratamentos à base de plasma. Com plasma de oxigênio, a superfície é oxidada para ficar mais ácida (SHAHIDZADEH, 1995). Tratamentos com plasma de nitrogênio ou amônia introduzem grupos básicos N₂ na superfície (SHAHIDZADEH, 1996). Com o tratamento de NH₃, a superfície obtida é predominantemente básica, devido ao N adsorvido na superfície. Esses grupos “polares” mudam as características ácido—base da superfície e melhoram as propriedades de adesão de metais sobre PP, por exemplo.

Existe uma forte evidência, segundo resultados da análise de XPS, da molhabilidade e adesão, que as forças ácido—base dirigem a interação das superfícies tratadas com

plasma. O PP tratado com plasma de O_2 apresenta uma baixa adesão em relação às camadas de Al, provavelmente em decorrência de uma baixa interação ácido—base (AREFI-KHONSARI, 1997)

O mecanismo de reação no caso do tratamento de borrachas com plasma é extremamente complexo, devido à presença de numerosos compostos na sua formulação. Segundo Dutra (2002), para a borracha EPDM, o tratamento com plasma de Ar produz a geração de radicais, pela ruptura das ligações covalentes (C-C e C-H). Os diferentes mecanismos que podem acontecer são:

- Abertura de ligação C-C.

A ruptura da ligação C-C produz radicais de elevada reatividade química, os elétrons desemparelhados podem se combinar e constituir uma nova ligação covalente.

- Doação de elétron.

Pode acontecer doação de elétrons, ou seja, que um dos radicais cede um próton (H) a outro, formando uma ligação (C=C)

- Ruptura de ligação C-H

O mais provável é a abertura da ligação C-H do grupo metila $-CH_3$, criando um próton livre e um radical na cadeia polimérica. O radical fica assim, com a possibilidade de combinar se com outro, formando reticulações. Também é possível que esse radical sofra um rearranjo intramolecular formando ligações C=C.

3.5. Caracterização das propriedades de superfície

A adesão é um fenômeno em que o controle das propriedades de superfície é crítico. A seguir, apresentam-se as técnicas de ângulo de contato goniométrico, espectroscopia em Transformadas de Fourier e microscopia eletrônica de varredura.

3.5.1. Ângulo de contato goniométrico

A determinação do ângulo de contato é uma técnica de medida que permite determinar a molhabilidade e a energia da superfície de amostras sólidas. São usados diferentes líquidos, com características polares e não polares, objetivando o cálculo da energia da superfície. Foi Young quem definiu a energia de superfície como a interação entre as forças de coesão e as forças de adesão (ADAMSON, 1967). Essa interação determina a molhabilidade da superfície e a capacidade de espalhamento de um líquido sobre a superfície. A obtenção de pequenos ângulos de contato é indicativo de alta molhabilidade e bom trabalho de adesão termodinâmico.

3.5.2. Espectroscopia em Transformadas de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR é de grande utilidade nos estudos de adesão, pois permite determinar a composição química da superfície, permitindo determinar mudanças nas ligações moleculares da superfície na presença de diferentes tipos de pré-tratamento. Esta técnica baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula. Cada molécula gera um espectro que permite identificá-la.

3.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de grande utilidade para analisar as características morfológicas da superfície. No MEV a dispersão de elétron é usada para obter a topografia da superfície da amostra sob a investigação na aplicação desta técnica as amostras são recobertas por um metal, geralmente ouro, para fazer sua superfície condutora. Depois do qual se calibra o equipamento e faz-se a leitura. O MEV tem o potencial gerar imagens com alta definição, e têm capacidade de obter imagens ampliadas, em alguns casos, até 100 vezes mais que de um microscópio ótico (AWAJA et al, 2009). Isto fornece informação topográfica necessária para entender os fenômenos que acontecem na superfície da amostra tratada.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Na execução do trabalho, para a análise goniométrica, foram utilizados etileno glicol com 99,5% de pureza da Merck; di-iodo metano com 98% de pureza da mesma marca e água deionizada. O Hexametildisiloxano com 99% de pureza da Merck foi utilizado como monômero no processo de deposição. Também foram empregados: argônio com 99,999 % de pureza e oxigênio com 99,8% de pureza como correagentes.

Os substratos utilizados para os estudos de adesão foram placas de alumínio de liga Al1100 (mínimo de 99% de pureza, segundo Norma ASTM B209-07 *Standard Specification for Aluminum and Aluminum-Alloy Sheet and Plate*), composto de matriz polimérica de neoprene e material polimérico de borracha butílica. O adesivo usado para a elaboração das juntas adesivas foi o adesivo de cianoacrilato da marca Loctite Super Bonder, produzido pela Henkel Ltda.

4.2. Equipamentos usados.

Os equipamentos empregados no trabalho foram:

1. Equipamento de plasma PICO da Diener Electronics (Ver Figura 4.1)
2. Goniômetro CAM 100 da KSV Instruments Ltda (Ver Figura 4.2)
3. Máquina universal de ensaios da Metrocom Engineering.
4. Equipamento de FTIR da Perkin Elmer
5. Microscópio Eletrônico de Varredura Modelo S-570 da Hitachi

O equipamento de plasma utilizado é um reator de placas paralelas como apresentado na Figura 4.1. O equipamento consta de uma câmara de aço inoxidável de 150 mm de diâmetro e 320 mm de comprimento, eletrodos planares de 14mm×310 mm, separados uma distância de 4 cm, reguladores de fluxo de gases, sistema de vácuo que compreende bomba rotativa de vácuo com velocidade de bombeamento de 2,5 m³/h e controlador de pressão que opera entre 0,1 mbar e 10 mbar) potência máxima de 100 W e sistema de radio frequência RF de 13,56 MHz, que é a frequência mais comum neste tipo de equipamento para não causar interferência com sinais transmitidos de rádio. O sistema de plasma está configurado na modalidade de *Reactive Ion Etching*, ou seja, um dos eletrodos está conectado à fonte de RF e o outro está aterrado com as paredes da câmara e as amostras são colocadas no eletrodo conectado à fonte de RF.

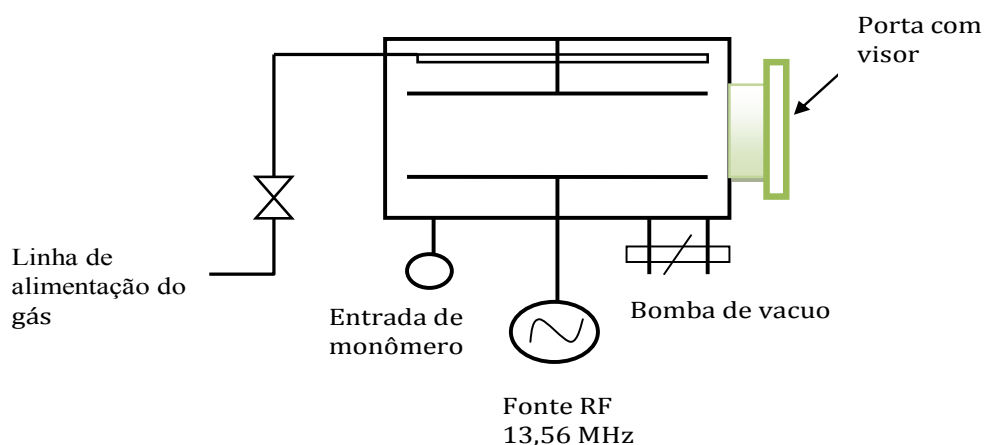


FIGURA 4.1 SISTEMA DE PLASMA A BAIXA PRESSÃO.

Nos processos desenvolvidos foram empregados Ar e O₂, e o HMDSO (em estado líquido). Os gases foram injetados dentro do reator utilizando os controladores de fluxo que são parte do sistema, já o HMDSO foi introduzido no reator usando um kit porta-monômero que se conecta diretamente à linha de entrada ao reator. Desde que a entrada esteja acima do nível do líquido do monômero, fica garantido que somente monômero em forma de vapor entrará no sistema.

O esquema do goniômetro é do tipo CAM 100 da KSV é um sistema compacto projetado para determinar o ângulo de contato estático de um líquido depositado numa superfície sólida (Figura 4.2). O equipamento apresenta uma câmera de vídeo com resolução de 640×480 pixels, e a precisão do equipamento é de $\pm 0,1^\circ$.

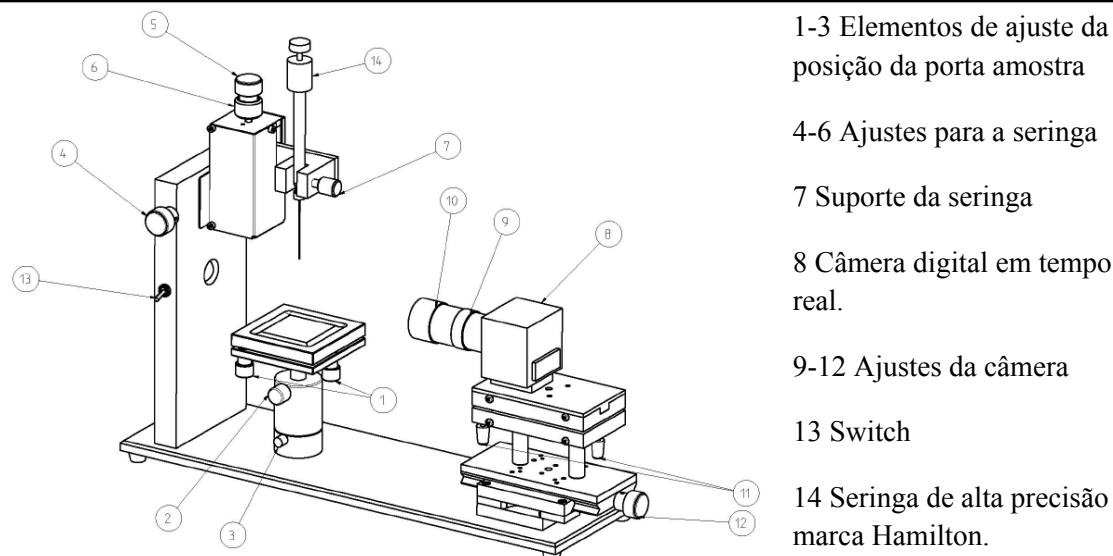


FIGURA 4.2 GONIÔMETRO CAM 100 DA KSV.

Para determinar o ângulo de contato, o equipamento usa a equação de Young-Laplace, com um sistema de cálculo completamente automatizado, que permite medir o ângulo de contato em ambos os lados da gota e também o valor médio. A determinação da linha base da gota é automática.

4.2. Método experimental

O trabalho foi desenvolvido conforme a sequência:

- a) Estudo do processo limpeza da superfície do alumínio com plasma de baixa pressão.

- b) Estudo do efeito da presença do HMDSO no plasma, com o objetivo de promover o processo de adesão entre o alumínio e diferentes tipos de borracha.
- c) Caracterização das superfícies tratadas.
- d) Formação da junta adesiva de alumínio tratado com diferentes tipos de borrachas.
- e) Ensaios de adesão do alumínio tratado com diferentes tipos de borracha

A seguir é explicada cada uma das etapas de trabalho mencionadas.

a) Estudo do processo de limpeza da superfície do alumínio com plasmas do Oxigênio, argônio e misturas.

O objetivo do processo de limpeza estudado foi eliminar camadas fracas e aumentar sua energia de superfície nas amostras tratadas. Os experimentos foram realizados seguindo o planejamento experimental fatorial 2^n . Este tipo de planejamento experimental permite a análise do grau de influência das variáveis envolvidas em cada caso e o planejamento de novos experimentos buscando aperfeiçoar os resultados.

O processo de limpeza do alumínio objetivou a obtenção de superfícies limpas, com um ângulo de contato medido com água deionizada menor que 10° (NASCIMENTO, 2006), pois uma superfície é considerada limpa quando satisfaz a essa condição. Para isso, primeiramente determinou-se o efeito do tempo, potência, porcentagem de O_2 na mistura Ar/O_2 e pressão de aplicação do plasma no comportamento do ângulo de contato. Logo após se estudaram dois tipos de tratamento:

1. Limpeza da superfície do alumínio com Ar ou O_2 (Ver Figura 4.3)
2. Limpeza da superfície do alumínio com misturas Ar/O_2

Os resultados alcançados foram analisados estatisticamente utilizando o programa estatístico SPSS, obtendo-se a equação matemática que descreve o processo.



FIGURA 4.3 LIMPEZA DA SUPERFÍCIE DO ALUMÍNIO USANDO PLASMA DE ARGÔNIO.

b) Estudo do efeito da presença de HMDSO no plasma

O processo foi realizado na câmara do equipamento de plasma, construído em aço inoxidável. O HMDSO foi introduzido na câmara usando um kit porta - monômero. O HMDSO é um monômero em estado líquido, mas, devido à diferença de pressão entre a câmara de plasma e o recipiente onde se armazena o monômero, este se gaseifica e entra na câmara em estado gasoso. O controle do fluxo de HMDSO que entra na câmara foi feito por controladores de fluxo de massa da marca Pirani. O gás usado como co-reagente foi o Argônio. As variáveis a serem controladas foram: pressão de HMDSO, pressão de Ar, tempo e potência.

c) Caracterização das superfícies modificadas

Foram efetuadas medidas de ângulos de contato estático na superfície das amostras estudadas, o que possibilitou a determinação da energia da superfície e de seus componentes de dispersão e polares. Os líquidos usados foram: água deionizada, di-iodo

metano e etileno glicol. Para a realização da análise goniométrica foi utilizado o goniômetro CAM 100 da KSV Instruments Ltda. A natureza química da superfície foi determinada utilizando a técnica de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). O estudo morfológico da superfície foi realizado por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

d) Formação da junta adesiva de alumínio tratado com diferentes tipos de borrachas

As placas de alumínio tratadas foram usadas para aderir com borrachas de diferentes tipos. Para isso foi usado o adesivo de cianoacrilato da Loctite Super Bonder. O processo é apresentado a seguir:

- O adesivo foi espalhado na superfície do alumínio preenchendo uma área de adesão de 50 mm×25 mm, mantendo uniformidade e espessura de 1 mm na camada de adesivo (ver Figura 4.4)
- Imediatamente foi colocada a borracha. As juntas adesivas foram pressionadas por 48 horas, para garantir o processo de acoplamento.

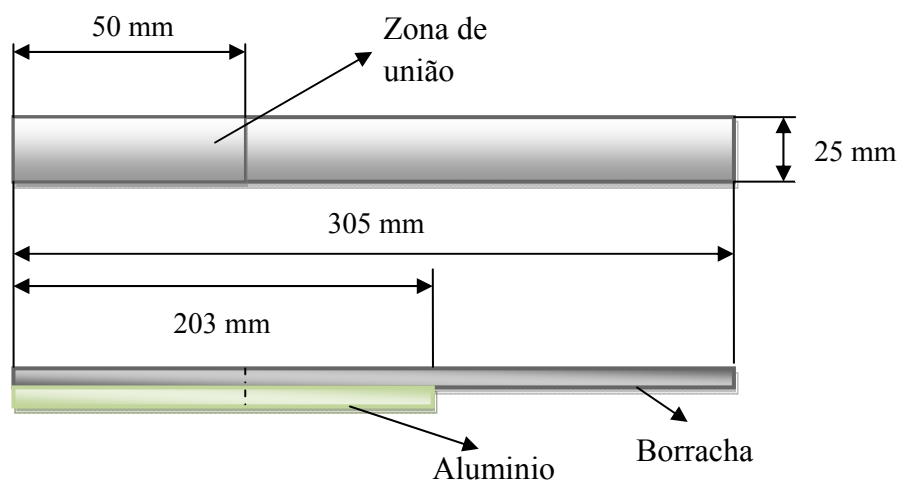


FIGURA 4.4 ESQUEMA DAS AMOSTRAS USADAS NO TESTE DE ADESÃO

e) Ensaios de Adesão

A efetividade da junta adesiva obtida será determinada mediante o processo de “*Peeling test*” onde a junta formada é submetida a uma carga de desprendimento. A realização do teste de adesão foi efetuada segundo a Norma ASTM D 903 – 98 (*Standard Test Method for Peel ou Stripping Strength of Adhesive Bonds*).

Para efetuar este ensaio foi utilizado o seguinte procedimento:

- Os extremos das juntas adesivas alumínio-borracha foram colocados nos elementos de fixação da máquina universal de ensaios a tração (ver Figura 4.5).
- Por intermédio de um software, registrou-se a força aplicada (a um ângulo de 180°) em função do deslocamento, até que ocorresse a separação das interfaces adesivas de cada corpo de prova.
- Foi determinada a força necessária para separar as superfícies aderidas por unidade de comprimento da linha de união. Os resultados foram expressos em kN/m .
- Os resultados do teste de adesão foram correlacionados com a natureza das borrachas e tipos de tratamento usados e determinaram-se os processos mais efetivos.

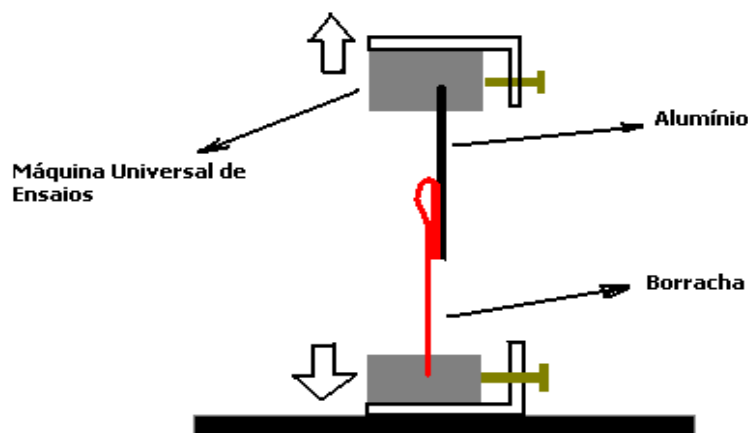


FIGURA 4.5 ESQUEMA DO *PEEL OR STRIPPING STRENGTH TEST*

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

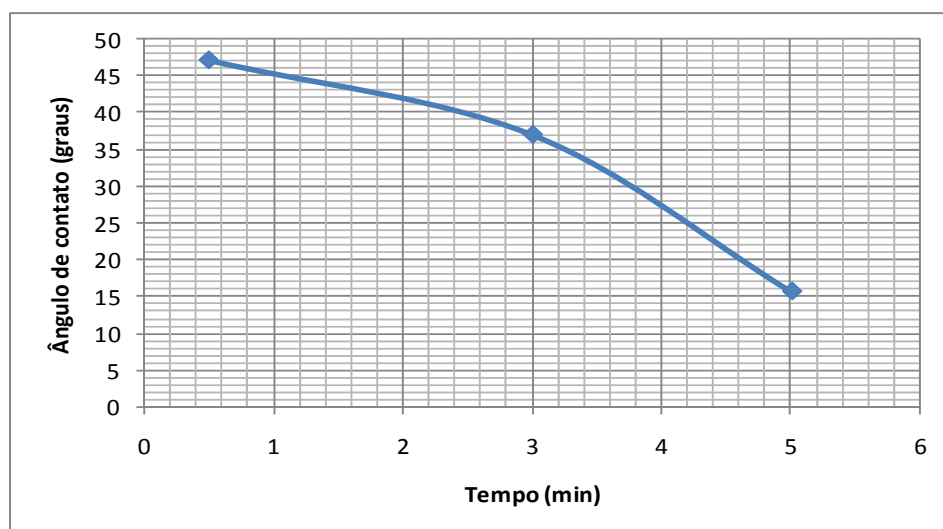
Os resultados obtidos nos processos estudados são apresentados na sequência:

- Estudo do processo de limpeza da superfície do alumínio com plasma de baixa pressão;
- Estudo do efeito da presença de HMDSO no plasma sobre a superfície do alumínio;
- Estudo do efeito do plasma sobre a borracha butílica por meio da análise goniométrica;
- Estudo do processo de adesão;
- Análise dos resultados.

5.1. Estudo do processo de limpeza da superfície do alumínio com plasma de baixa pressão

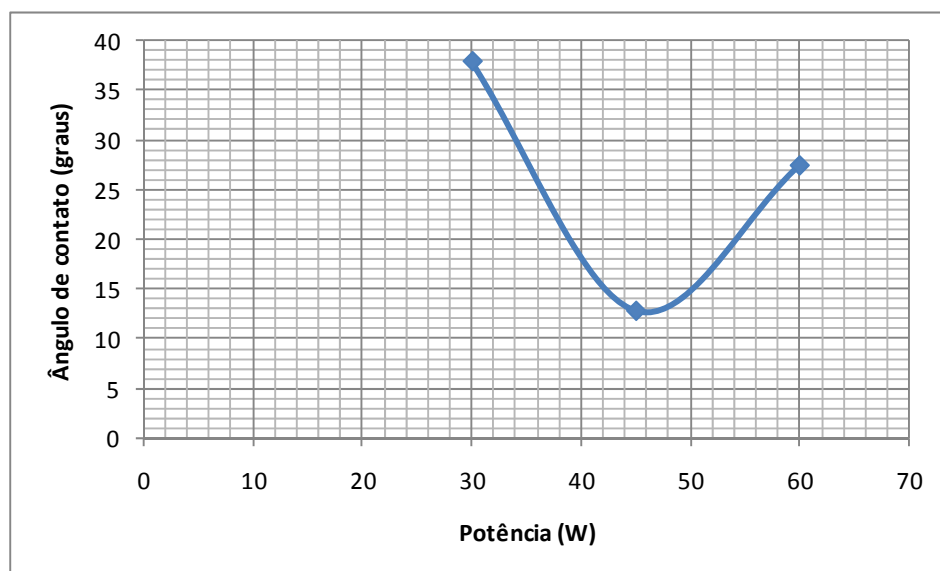
Os ensaios preliminares para determinar a influência dos parâmetros do plasma no ângulo de contato das superfícies do alumínio consistiram em mudar um parâmetro a cada vez e determinar seu impacto no ângulo de contato. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.1- 5.3.

Na Figura 5.1 pode-se observar que existe um efeito importante do tempo de aplicação do plasma no ângulo de contato: tempos longos favorecem a diminuição do ângulo de contato. No entanto, não é conveniente aplicar plasma por períodos muito prolongados, pois poderiam formar-se camadas fracas não desejadas na superfície.



**FIGURA 5.1 EFEITO DO TEMPO SOBRE O ÂNGULO DE CONTATO, USANDO ARGÔNIO
(PRESSÃO = 0.3 MBAR, POTÊNCIA = 60 W)**

A influência da potência utilizada no equipamento de plasma no ângulo de contato é apresentada na Figura 5.2. Nos ensaios foram usadas misturas de 30% de O_2 e 70% de Ar. Os resultados mostraram um comportamento não linear, onde o ângulo de contato alcança seu menor valor quando se trabalha com pressões intermediárias.



**FIGURA 5.2 EFEITO DA POTÊNCIA SOBRE O ÂNGULO DE CONTATO USANDO 30% O_2 ,
70% ARGÔNIO (PRESSÃO = 0,8 MBAR, TEMPO = 5 MIN)**

O aumento da potência RF aumenta a densidade de elétrons e íons, bem como o nível de energia e a geração de espécies excitadas. Reyes (2003) afirma que a taxa de corrosão é proporcional à potência depositada no plasma, pelo que podemos pensar que até 40 W a corrosão foi suficiente para retirar as camadas de óleo e poeira da superfície do alumínio (ângulo de contato obtido perto de 10° , a superfície pode considerar-se limpa). No entanto, para uma potência maior, o plasma modifica também a morfologia do alumínio, aumentando o ângulo de contato da amostra.

Finalmente, foi estudada a influência da pressão de trabalho, quando são usadas misturas. Esses resultados são mostrados na Figura 5.3. Nesse ensaio, empregou-se uma potência de 60 W, tempo de 5 minutos e 30% de Oxigênio.

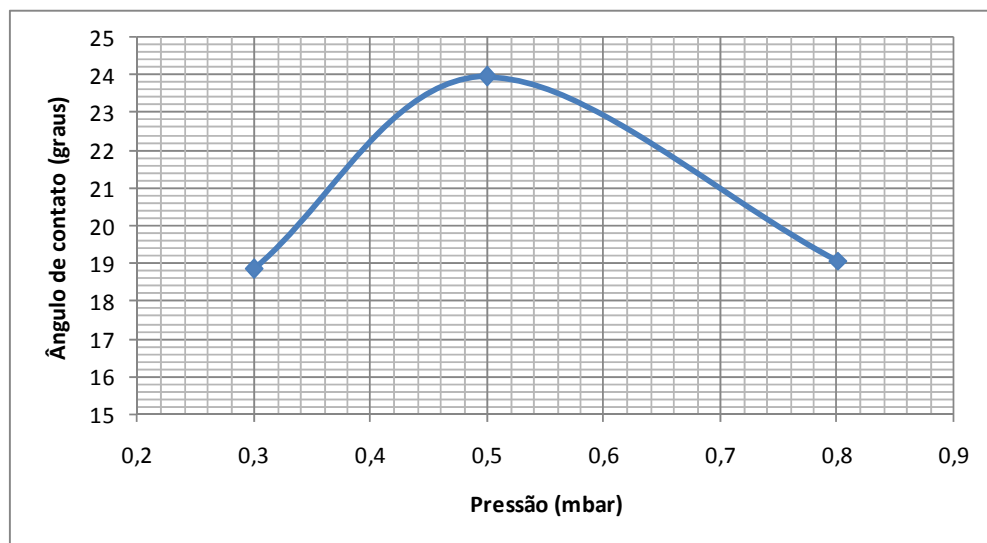


FIGURA 5.3 EFEITO DA PRESSÃO SOBRE O ÂNGULO DE CONTATO (POTÊNCIA=60 W, TEMPO= 5MIN, 30% O₂)

O aumento da pressão produz um potencial menor na bacia do plasma, diminuindo a energia de bombardeio; no entanto, aumenta a quantidade de espécies reativas no plasma, pelo aumento da quantidade de gás presente. Também aumentam a temperatura dos elétrons e o tempo de residência das espécies no reator. Isso pode acarretar reações de

redeposição dos produtos na superfície tratada, o que pode aumentar ou diminuir o nível de corrosão, dependendo da química do plasma formado.

Os resultados dos ensaios preliminares permitem ver que a influência das variáveis — pressão e potência — apresentam múltiplas dependências entre si. Isso sugere que, para o estudo do processo como um todo, é preciso utilizar um planejamento experimental que possibilite determinar a forma como os parâmetros em estudo estão interligados.

5.1.2. Limpeza da superfície do alumínio com Ar ou O₂

Nesta etapa foram utilizados plasmas de Ar ou O₂ para limpeza. Os resultados obtidos foram usados para efetuar comparações com os resultados do tratamento usando misturas. As variáveis experimentais empregadas foram: o máximo valor de potência do equipamento (100 W), tempo de tratamento de 10 minutos, e pressão de trabalho de 0,3 mbar. O objetivo de utilizar a máxima potência admissível e uma baixa pressão é obter um plasma com a maior intensidade possível. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.1

TABELA 5.1 RESULTADOS DO TRATAMENTO DAS SUPERFÍCIES USANDO SUSTÂNCIAS PURAS (AR OU O₂)

		Ângulo de Contato (°)	
	Líquido usado	Antes do tratamento	Após o tratamento
Plasma de Ar (Ensaio 1)	Água deionizada	81,8	13,3
	Etileno glicol	58,2	24,1
	Di-iodo metano	38,1	33,6
Plasma de O ₂ (Ensaio 2)	Água deionizada	85,8	24,3
	Etileno glicol	63,3	26,6
	Di-iodo metano	44,5	38,6

Pode-se observar que o melhor resultado de ângulo de contato foi obtido quando se empregou plasma de argônio (13,3°). O argônio é um gás nobre, por isso o plasma de Ar modifica a superfície fisicamente, ou seja, por bombardeio físico do substrato. No entanto o plasma de O₂ modifica a superfície quimicamente, ou seja, potencializa reações químicas na superfície do substrato, o que causa a formação de produtos voláteis, os quais são extraídos da câmara de plasma pelo sistema de vácuo. A obtenção de um ângulo de contato maior com oxigênio deve-se ao fato de que quando usado somente no plasma, produz um plasma fraco na câmara, pois esse gás não é facilmente ionizável. Para conseguir um alto grau de ionização dentro da câmara, é preciso introduzir pequenas quantidades de um gás facilmente ionizável, como o Ar; porém, essa situação não está contemplada no planejamento experimental considerado nesta etapa.

Determinou-se a energia da superfície antes e depois do tratamento usando segundo a teoria de Fowkes e de Wu objetivando avaliar o efeito do plasma na superfície tratada. As Tabelas 5.2 e 5.3 indicam a de energia livre de superfície total, assim como o componente polar (γ_p) e dispersivo (γ_d) das amostras analisadas.

TABELA 5.2 ENERGIA DE SUPERFÍCIE NA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO, ANTES DO TRATAMENTO

No	Energia de superfície (mN/m)					
	γ_d	γ_p	Fowkes	γ_d	γ_p	Wu
1	36,99	2,68	39,67	38,80	5,50	44,30
2	34,12	2,12	36,24	36,24	4,47	40,71

TABELA 5.3 ENERGIA DE SUPERFÍCIE NA SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO, APÓS O TRATAMENTO

No	Energia de superfície (mN/m)					
	γ_d	γ_p	Fowkes	γ_d	γ_p	Wu
1	32,35	32,70	65,05	35,75	34,25	70,00
2	31,21	30,57	61,78	34,37	31,94	66,31

Na Figura 5.4, indica-se a variação nos componentes polar e dispersivo com o tratamento por plasma de argônio.

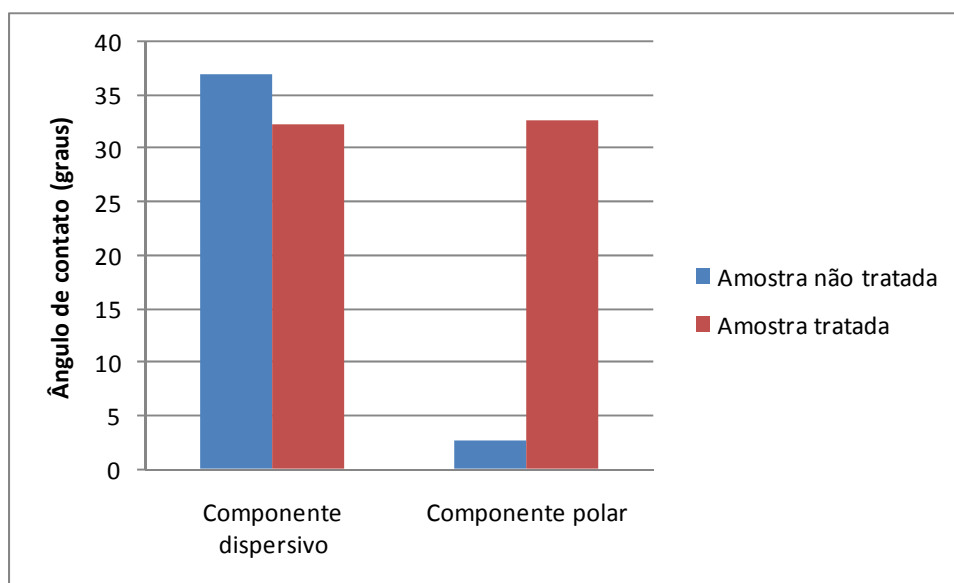


FIGURA 5.4 VARIAÇÃO NOS COMPONENTES POLAR E DISPERSIVO DA ENERGIA DE SUPERFÍCIE DO ALUMÍNIO COM O TRATAMENTO POR PLASMA DE ARGÔNIO (AMOSTRA 1)

Analisando a Figura 5.4, pode-se observar que existe um aumento significativo da energia da superfície nas amostras tratadas, devido principalmente ao incremento no componente polar da energia da superfície. No caso do tratamento com plasma de Argônio, o aumento registrado no componente polar, segundo a teoria de Fowkes, foi de $30,02 mN/m$.

5.1.3 Limpeza da superfície do alumínio com misturas Ar/O₂

Foram analisados tratamentos com diferentes parâmetros, aumentando progressivamente a porcentagem de oxigênio no plasma. Os tratamentos são apresentados a seguir:

TRATAMENTO No. 1

Primeiramente, estudou-se o comportamento do plasma de argônio com 5-10 % de O₂ e pressão de trabalho entre 0,3 e 0,5 mbar, utilizando os maiores valores de potência

disponíveis no equipamento, para garantir maior energia no plasma. A análise foi feita conforme o planejamento experimental apresentado na Tabela 5.4.

TABELA 5.4 VARIÁVEIS E NÍVEIS USADAS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (5%-10% DE O₂)

Variável	-1	0	+1
% de O ₂	5	7*	10
Pressão	0,3	0,4	0,5
Potência	60	80	100
Tempo: 5 min			

**O grau de precisão do equipamento impede o controle deste parâmetro em 7,5%*

A Tabela 5.5 apresenta o planejamento experimental empregado.

TABELA 5.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COM VALORES CODIFICADOS

Ensaio	% de O ₂	Pressão	Potência
1	+	+	+
2	+	+	-
3	+	-	+
4	+	-	-
5	-	+	+
6	-	+	-
7	-	-	+
8	-	-	-
9	0	0	0
10	0	0	0

Os valores nominais correspondentes ao planejamento experimental utilizado estão expressos na Tabela 5.6.

TABELA 5.6 VALORES NOMINAIS USADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL.

Ensaio	% de O ₂	mbar Ar	mbar O ₂	Pressão (mbar)	Potência (W)
1	10	0,45	0,05	0,5	100
2	10	0,45	0,05	0,5	60
3	10	0,27	0,03	0,3	100
4	10	0,27	0,03	0,3	60
5	5	4,75	0,25	0,5	100
6	5	4,75	0,25	0,5	60
7	5	0,28	0,02	0,3	100
8	5	0,28	0,02	0,3	60
9	7	0,37	0,03	0,4	80
10	7	0,37	0,03	0,4	80

O ângulo de contato e a energia da superfície foram determinados antes e depois do tratamento com plasma.

a) Resultados obtidos antes do tratamento de plasma

Foi determinado o ângulo de contato das amostras não submetidas a tratamento, para serem usadas como parâmetros de comparação com as amostras tratadas. Os resultados são dados pela Tabela 5.7.

TABELA 5.7 RESULTADOS DO ÂNGULO DE CONTATO MEDIDO COM ÁGUA DEIONIZADA, ETILENO GLICOL E DI-ÍODO METANO DAS AMOSTRAS ANTES DO TRATAMENTO

Ensaio	Ângulo H ₂ O	Ângulo Etileno Glicol	Ângulo Di-iodo metano
1	103,2	76,1	46,2
2	104,2	77,4	43,8
3	93,9	69,4	48,6
4	96,1	69,2	42,9
5	92,4	76,0	46,6
6	101,8	73,2	51,9
7	97,1	75,4	44,5
8	98,4	75,5	44,1
9	101,6	75,2	54,2
10	95,8	70,9	51,1

Todas as medidas correspondem a amostras de alumínio sem tratamento, mas não é possível obter igual valor de ângulo de contato em todas elas. Isso se deve a dois fatores: a rugosidade própria do alumínio e o fato de que as amostras de alumínio estão cobertas por uma camada de óleo protetor, que não é homogênea em toda a superfície do alumínio.

b) Resultados obtidos após o tratamento de plasma

Os resultados obtidos depois do tratamento com plasma foram os seguintes:

TABELA 5.8 RESULTADOS DO ÂNGULO DE CONTATO MEDIDO COM ÁGUA DEIONIZADA, ETILENO GLICOL E DI-ÍODO METANO DAS AMOSTRAS APÓS O TRATAMENTO

Ensaio	Ângulo H ₂ O	Ângulo Etileno Glicol	Ângulo Di-iodo metano
1	15,2	27,9	27,3
2	12,0	20,6	27,4
3	32,4	26,6	32,8
4	23,9	23,8	36,2
5	15,7	19,5	28,4
6	18,0	18,5	33,1
7	18,6	20,8	33,8
8	23,1	30,9	32,8
9	15,0	17,6	33,1
10	18,5	20,1	30,2

Observa-se uma diminuição importante no ângulo de contato. O melhor ensaio foi o ensaio 2. O ângulo de contato com água deionizada obtido nesse experimento foi de 12,0° o que representou uma diminuição do ângulo de contato em 92,1°. A Tabela 5.9 apresenta a energia de superfície da amostra 2, antes e depois do tratamento.

TABELA 5.9 ENERGIA DE SUPERFÍCIE ANTES E APÓS O TRATAMENTO DA AMOSTRA 2.

No	Energia de superfície (mN/m)					
	γ_d	γ_p	Fowkes	γ_d	γ_p	Wu
Antes do tratamento						
2	35,43	0,03	35,46	38,01	-0,98	37,04
Depois do tratamento						
2	34,76	30,84	65,60	37,98	32,98	70,92

A energia da superfície passou de 35,46 mN/m a 65,60 mN/m , com um incremento na energia da superfície de 30,14 mN/m . O componente dispersivo diminuiu em 0,67 mN/m ; no entanto, o componente polar aumentou em 30,81 mN/m .

TRATAMENTO No. 2

Após a obtenção desse resultado, aumentou-se a porcentagem de oxigênio na mistura (de 10% até 30 %), com uma potência de 30-60 W e tempos de tratamento entre 0,5 e 5 min. A diminuição da potência e do tempo de tratamento objetivava estudar tratamentos com menor potência e menor tempo, ou seja, tratamentos mais rápidos e com menor consumo de energia.

Para a realização dessa etapa, fez-se um planejamento experimental 2ⁿ. As faixas das variáveis utilizadas no planejamento experimental são apresentadas na Tabela 5.10, e os valores codificados usados são indicados pela Tabela 5.11.

TABELA 5.10 FAIXAS DAS VARIÁVEIS UTILIZADAS NA LIMPEZA DA SUPERFÍCIE DO ALUMÍNIO COM MISTURAS AR/ O₂ (DE 10% ATÉ 30% DE O₂)

Variáveis	Faixas das variáveis		
	-1	0	1
% de O ₂ na mistura	10	20	30
Pressão (mbar)	0,3	0,5	0,8
Potência (W)	30	45	60
Tempo (min)	0,5	2,7	5

TABELA 5.11 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA A ANÁLISE DE LIMPEZA DE SUPERFÍCIE DO ALUMÍNIO COM OS VALORES CODIFICADOS.

Ensaio	% de O ₂	Pressão (mbar)	Potência (W)	Tempo (min)
1	+	+	+	-
2	+	+	+	+
3	+	+	-	-
4	+	+	-	+
5	+	-	+	-
6	+	-	+	+
7	+	-	-	-
8	+	-	-	+
9	-	+	+	-
10	-	+	+	+
11	-	+	-	-
12	-	+	-	+
13	-	-	+	-
14	-	-	+	+
15	-	-	-	-
16	-	-	-	+
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0

Os valores nominais referentes ao planejamento experimental são apresentados na Tabela 5.12.

TABELA 5.12 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA LIMPEZA DO ALUMÍNIO COM OS VALORES NOMINAIS.

Ensaio	% de O ₂	PressãoAr (mbar)	Pressão O ₂ (mbar)	Pressão total (mbar)	Potência (W)	Tempo (min)
1	30	0,56	0,24	0,8	60	0,5
2	30	0,56	0,24	0,8	60	5,0
3	30	0,56	0,24	0,8	30	0,5
4	30	0,56	0,24	0,8	30	5,0
5	30	0,21	0,09	0,3	60	0,5
6	30	0,21	0,09	0,3	60	5,0
7	30	0,21	0,09	0,3	30	0,5
8	30	0,21	0,09	0,3	30	5,0
9	10	0,72	0,08	0,8	60	0,5
10	10	0,72	0,08	0,8	60	5,0
11	10	0,72	0,08	0,8	30	0,5
12	10	0,72	0,08	0,8	30	5,0
13	10	0,27	0,03	0,3	60	0,5
14	10	0,27	0,03	0,3	60	5,0
15	10	0,27	0,03	0,3	30	0,5
16	10	0,27	0,03	0,3	30	5,0
17	20	0,40	0,10	0,5	45	2,7
18	20	0,40	0,10	0,5	45	2,7

Os valores apresentados nas Tabelas 5.13 e 5.14 são os resultados experimentais obtidos em cada ensaio

a) Resultados obtidos antes do tratamento com plasma.

Depois de realizado o tratamento com plasma mediante o emprego de misturas de O₂ com Ar, determinou-se o ângulo de contato. Os resultados da análise goniométrica antes do tratamento das amostras estão expostos na Tabela 5.13.

TABELA 5.13 ANÁLISE GONIOMÉTRICA E ENERGIA DA SUPERFÍCIE ANTES DO TRATAMENTO COM PLASMA.

Ensaio	Água deionizada (°)	Etileno glicol (°)	Di-iodo metano (°)	Energia de superfície (mN/m)	
				Fowkes	Wu
1	96,6	73,3	53,2	30,97	34,64
2	92,7	71,9	52,2	31,40	35,67
3	88,0	66,1	49,9	33,60	38,04
4	97,1	71,3	44,6	35,17	38,18
5	92,7	74,3	45,6	33,31	37,75
6	102,6	80,6	48,0	32,32	35,11
7	87,1	68,1	43,1	35,49	40,23
8	91,2	73,6	49,4	31,94	36,60
9	97,4	78,5	48,9	31,48	35,45
10	90,0	80,3	44,5	31,85	37,49
11	91,8	72,3	45,4	33,84	38,22
12	90,4	79,1	46,0	31,67	37,08
13	95,4	71,7	48,6	33,15	36,75
14	97,2	74,3	50,0	32,12	35,65
15	88,2	70,1	49,3	32,79	37,56
16	101,9	82,6	45,8	32,56	35,79
17	87,1	69,6	51,5	32,14	37,02
18	99,3	74,2	44,8	34,72	37,49

b) Resultados após o tratamento com plasma

Os resultados das médias de duas repetições alcançados depois do tratamento com plasma estão expostos na Tabela 5.14.

TABELA 5.14 ANÁLISE GONIOMÉTRICA APÓS O TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE COM PLASMA.

Ensaio	Água deionizada (°)	Etileno glicol (°)	Di-iodo metano (°)	Energia de superfície (mN/m)	
				Fowkes	Wu
1	38,6	34,9	38,1	55,74	60,38
2	18,5	18,6	30,1	64,91	70,02
3	34,2	35,0	43,2	56,79	61,08
4	26,1	33,8	36,9	60,32	65,02
5	39,1	29,4	35,9	56,71	61,43
6	19,0	29,5	36,2	62,98	67,74
7	56,3	29,4	37,6	50,43	55,12
8	26,5	33,4	37,0	60,26	64,94
9	36,0	39,4	36,8	56,03	60,80
10	17,5	21,1	38,0	64,25	68,84
11	43,8	40,1	38,7	52,79	57,53
12	17,6	29,7	29,8	63,75	68,94
13	39,3	42,9	37,6	54,07	58,86
14	22,7	34,4	35,5	61,32	66,14
15	26,3	34,2	35,1	60,35	65,17
16	17,9	22,4	30,6	64,60	69,69
17	17,6	35,5	32,2	62,6	67,72
18	19,7	34,4	34,5	62,1	67,06

Comparando as Tabelas 5.13 e 5.14, observa-se uma diminuição importante no ângulo de contato das amostras tratadas pelo efeito do plasma e, conseqüentemente, um aumento na energia da superfície. A análise comparativa do ângulo de contato antes e depois do tratamento é apresentada na Tabela 5.15.

TABELA 5.15 ANÁLISE COMPARATIVA DO ÂNGULO DE CONTATO MEDIDO COM ÁGUA DEIONIZADA, ANTES E APÓS O TRATAMENTO COM PLASMA.

Ensaio	Ângulo de contato antes do tratamento(°)	Ângulo de contato após o tratamento(°)	Variação do ângulo de contato
1	96,6	38,6	58
2	92,7	18,5	74,2
3	88,0	34,2	53,8
4	97,1	26,1	71
5	92,7	39,1	53,6
6	102,6	19,0	83,6
7	87,1	56,3	30,8
8	91,2	26,5	64,7
9	97,4	36,0	61,4
10	90,0	17,5	72,5
11	91,8	43,8	48
12	90,4	17,6	72,8
13	95,4	39,3	56,1
14	97,2	22,7	74,5
15	88,2	26,3	61,9
16	101,9	17,9	84
17	87,1	17,6	69,5
18	99,3	19,7	79,6

O melhor resultado obtido foi o correspondente ao ensaio 10, com um ângulo de contato com água deionizada de $17,5^\circ$ e uma energia de superfície de $64,25 \text{ mN/m}$, segundo a teoria de Fowkes. Os resultados para essa amostra foram avaliados também mediante o emprego da teoria de Wu. Os resultados são apresentados na Tabela 5.16.

TABELA 5.16 ENERGIA DE SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO, ANTES E APÓS O TRATAMENTO DA AMOSTRA 10 SEGUNDO A TEORIA DE FOWKES E WU.

Energia de superfície (mN/m)					
γ_d	γ_p	Fowkes	γ_d	γ_p	Wu
Antes do tratamento					
30,73	1,12	31,85	35,96	1,54	37,49
Após o tratamento					
31,42	32,83	64,25	34,67	34,17	69,71

É possível observar que o aumento na energia da superfície da amostra 10 devida ao plasma de O_2 foi de $32,4 \text{ mN/m}$, fundamentalmente em razão de um aumento no componente polar da amostra, que foi de $31,71 \text{ mN/m}$.

Os dados obtidos foram analisados estatisticamente mediante a análise de ANOVA de um fator. Nesse tipo de análise, a hipótese nula expressa que as médias de cada variável dependente (ângulo de contato medido com água) em cada nível da variável independente (parâmetros do processo estudado) sejam iguais (média populacional). Obtiveram-se os seguintes resultados (Tabela 5.17 - 5.18):

**TABELA 5.17 ANÁLISE DE ANOVA NO TRATAMENTO COM PLASMA DE MISTURAS
AR/O₂(5%-30% DE O₂)**

	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculada	Sig.
Regressão	3630,658	10	363,066	5,644	,000
Residual	1608,278	25	64,331		
Total	5238,936	35			

R=0,832

(R²=0,693)

TABELA 5.18 ANÁLISE DE REGRESSÃO LINEAR.

	Coeficientes não padronizados		Coeficientes padronizados		
	B	Erro típ.	Beta	T	Sig.
(Constante)	48,606	17,112		2,840	0,009
PorcO ₂ (X ₁)	-0,344	0,573	-0,269	-,600	0,554
Pressão (X ₂)	-57,705	22,321	-1,130	-2,585	0,016
Potência (X ₃)	-0,205	0,318	-0,241	-,645	0,525
Tempo (X ₄)	3,077	2,735	0,541	1,125	0,271
X ₁ X ₂	1,056	0,567	0,648	1,862	0,074
X ₁ X ₄	-0,178	0,063	-0,799	-2,831	0,009
X ₃ X ₄	-0,094	0,042	-0,844	-2,247	0,034
X ₁ X ₃	0,013	0,009	0,578	1,393	0,176
X ₂ X ₃	0,561	0,378	0,634	1,483	0,150
X ₂ X ₄	2,649	2,521	0,316	1,051	0,303

O modelo que descreve a relação entre o ângulo de contato medido com água deionizada e as variáveis dependentes é:

$$\hat{\text{Ang. Cont. H}_2\text{O}} = 48,606 - 0,344 X_1 - 57,705 X_2 - 0,205 X_3 + 3,077 X_4 + 1,056 X_1 X_2 - 0,178 X_1 X_4 + 0,013 X_1 X_3 + 0,561 X_2 X_3 - 0,094 X_3 X_4$$

Onde: X_1 - % de Oxigênio

X_2 -Pressão (mbar).

X_3 -Potência (W)

X_4 -Tempo (min)

A Figura 5.5 apresenta os valores preditos pela equação *versus* os valores observados do ângulo de contato. É possível notar que o modelo matemático ajusta-se razoavelmente aos valores experimentais obtidos.

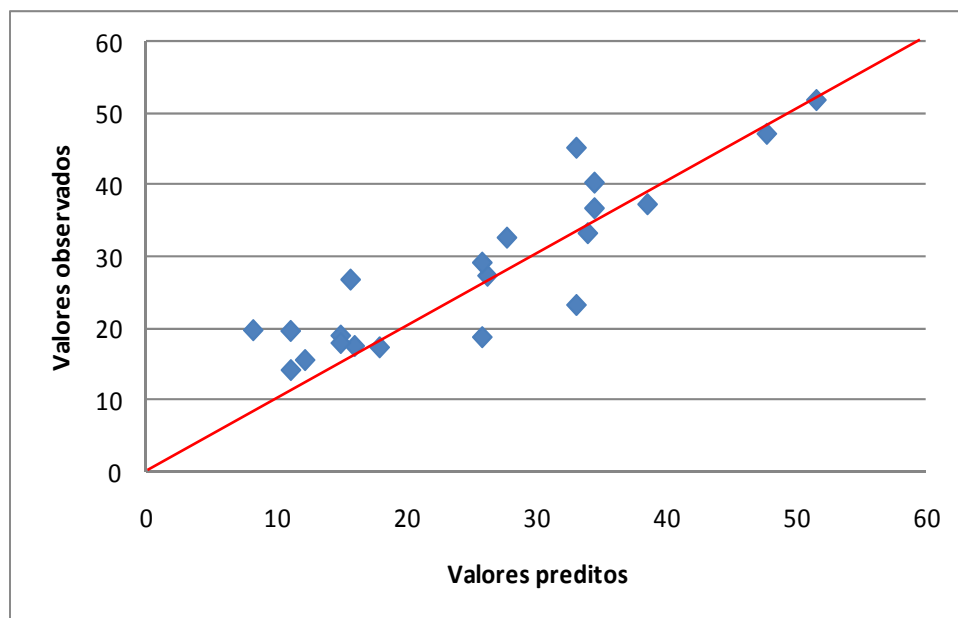


FIGURA 5.5 VALORES REAIS DE ÂNGULO DE CONTATO OBSERVADOS EM FUNÇÃO DOS VALORES PREDITOS.

O modelo de regressão linear foi obtido com um nível de confiança de 95%. O valor de significação obtido ($0,00 < 0,05$) e o valor de $F (5,644 > 1)$ permitem afirmar que existe uma correlação significativa entre as variáveis independentes (parâmetros do plasma) e dependentes (ângulo de contato). Isso pode ser interpretado de modo a que a hipótese nula seja aceita, o que significa que a variação do ângulo de contato é significativa com a modificação dos parâmetros estudados.

As variáveis analisadas — % de O_2 , pressão e potência — possuem um efeito negativo sobre o aumento do ângulo de contato; ou seja, ao aumentar essas variáveis, o ângulo de contato terá um menor valor. No entanto, o efeito do tempo é positivo. Mas o efeito das interações entre os parâmetros tem que ser levados em conta, por isso todas as variáveis devem ser trabalhadas em conjunto.

TRATAMENTO No. 3

O último tratamento estudado consistiu em aumentar a quantidade de oxigênio na amostra e trabalhar com uma potência de 60 W e um tempo de 5 min. As variáveis e níveis utilizados são expostos na Tabela 5.19. Já o planejamento experimental é apresentado na Tabela 5.20.

TABELA 5.19 VARIÁVEIS E NÍVEIS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL (80%-95% DE O_2)

Variável	-1	0	+1
% de O_2	80	90	95
Pressão (mbar)	0,3	0,4	0,5
Potência: 60W			
Tempo: 5 min			

TABELA 5.20 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E VALORES NOMINAIS USADOS.

Ensaio	% de O ₂	Pressão de trabalho	% de O ₂	Pressão de O ₂ (mbar)	Pressão de Ar (mbar)	Pressão total (mbar)
1	-	+	95	0,47	0,03	0,5
2	-	-	95	0,28	0,02	0,3
3	+	+	80	0,40	0,10	0,5
4	+	-	80	0,24	0,06	0,3
5	0	0	90	0,36	0,04	0,4

a) Resultados antes do tratamento

As amostras foram analisadas antes e depois do tratamento. Os resultados obtidos antes do tratamento são apresentados na Tabela 5.21.

TABELA 5.21 ANÁLISE GONIOMÉTRICA ANTES DO TRATAMENTO.

Ensaio	Ângulo H ₂ O (°)	Ângulo Etileno Glicol (°)	Ângulo Di-iodo metano (°)
1	102,5	75,2	48,9
2	102,0	73,4	44,2
3	98,5	74,2	44,6
4	96,8	77,8	53,7
5	98,6	78,9	50,7

As amostras antes do tratamento apresentam uma baixa molhabilidade representada com ângulos de contato altos, o que se deve ao fato de as placas de alumínio estarem recobertas por uma camada de óleo protetor, o qual não apresenta afinidade com a água. Depois do tratamento por plasma, o ângulo de contato diminuiu, o que significa que o comportamento da superfície mudou de hidrofóbico para hidrofílico. Os resultados estão na Tabela 5.22.

TABELA 5.22 ANÁLISE GONIOMÉTRICA APÓS O TRATAMENTO

Ensaio	Ângulo H ₂ O (°)	Ângulo Etileno Glicol (°)	Ângulo Diodo metano (°)
1	9,5	14,6	33,4
2	19,6	23,2	34,3
3	16,1	11,5	33,9
4	20,9	26,6	29,8
5	23,5	23,8	38,4

Comparando os resultados alcançados antes e depois do tratamento, obtêm-se os valores apresentados na Tabela 5.23

TABELA 5.23 COMPARAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO MEDIDO COM ÁGUA DEIONIZADA ANTES E APÓS O TRATAMENTO COM PLASMA

Ensaio	Ângulo H ₂ O (°)	Ângulo H ₂ O (°)	Δ Ângulo H ₂ O (°)
1	102,5	9,5	93,0
2	102,0	19,6	82,4
3	98,5	16,1	82,3
4	96,8	20,9	75,8
5	98,6	23,5	75,1

Os melhores resultados obtiveram-se com o ensaio 1. O ângulo de contato com a água deionizada nesse experimento foi de 9,5 °, o que representou uma diminuição de 93,0° no ângulo de contato. Quando se obtém um ângulo de contato medido com H₂O menor que 10°, a superfície tratada é considerada limpa e apta para a realização do processo de adesão (NASCIMENTO, 2006). Foi determinada a energia da superfície da amostra 1, segundo as teorias de Fowkes e Wu, antes e depois do tratamento. Os resultados são apresentados na Tabela 5.24.

TABELA 5.24 ENERGIA DE SUPERFÍCIE DA AMOSTRA 1 ANTES E APÓS O TRATAMENTO SEGUNDO AS TEORIAS DE FOWKES E WU

Energia de superfície (<i>mN/m</i>)					
γ_d	γ_p	Fowkes	γ_d	γ_p	Wu
Antes do tratamento					
33,34	0,01	33,35	35,54	-0,09	35,44
Após o tratamento					
33,09	33,48	66,57	36,35	35,18	71,52

A energia de superfície muda de 33,35 mN/m para 66,57 mN/m , o que significa um incremento de 99,6 %. A variação nos componentes da energia da superfície é apresentada na Figura 5.6.

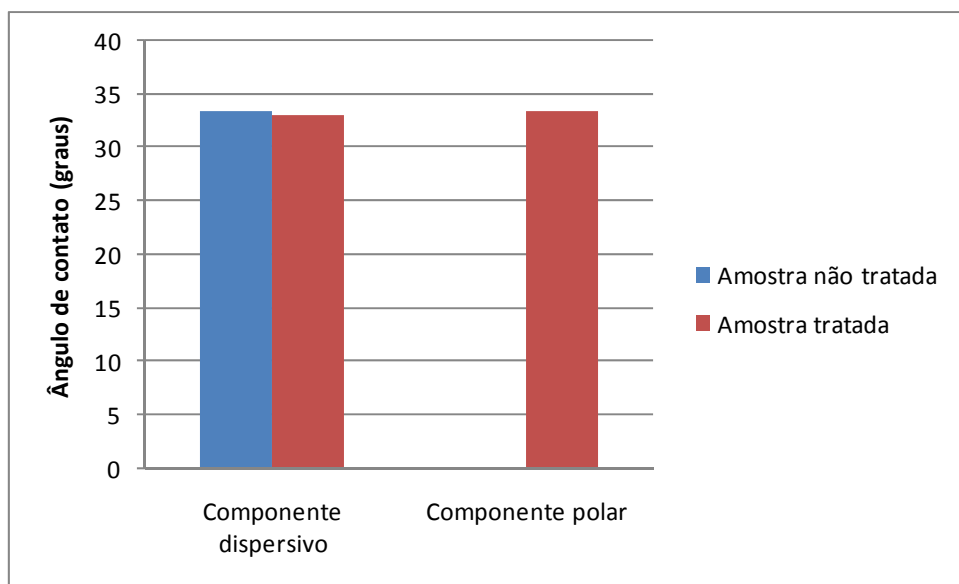


FIGURA 5.6 GRÁFICO DOS COMPONENTES DISPERSIVO E POLAR DA AMOSTRA 1 ANTES E APÓS O TRATAMENTO

Por intermédio da análise da Figura 5.6, é possível observar que o tratamento com um alto conteúdo de O_2 produz um aumento na energia total da amostra, decorrente, em grande parte, do aumento no componente polar da energia de superfície da amostra tratada, que foi de 33,47 mN/m . O aumento da polaridade da superfície produz um aumento das forças moleculares entre substratos e, portanto, um aumento na força de adesão.

Dos tratamentos de limpeza do alumínio estudados, o que alcançou melhor resultado foi aquele que empregou 95% de O_2 e 5% de Ar, 0,5 mbar de pressão, potência de 60 W e tempo de 5 minutos, com um ângulo de contato após o tratamento de 9,5 ° e uma energia de superfície de 66,57 mN/m .

5.2. Efeito da presença de HMDSO no plasma sobre a superfície do alumínio

O estudo do efeito da presença de HMDSO no plasma foi realizado mediante dois métodos: por planejamento fatorial e pela mudança de um fator por vez (WALPOLE, 2007). Embora seja conhecido que a realização de um planejamento fatorial é mais eficiente que modificar um fator por vez, esse último método permite visualizar com clareza a influência de cada parâmetro quando não está acompanhado da modificação de outros fatores. As amostras também foram estudadas por meio de FTIR e MEV.

5.2.1. Planejamento fatorial 2ⁿ

Utilizou-se um planejamento fatorial com três fatores experimentais. As variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental são apresentados na Tabela 5.25. Esses valores foram selecionados na literatura relacionada com a deposição de camadas de HMDSO (PINTO, 1992; D'AGOSTINO, 1993) e também na experiência de nossa equipe de trabalho (GARCIA, 2007).

TABELA 5.25 VARIÁVEIS E NÍVEIS UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR O EFEITO DA PRESENÇA DE HMDSO NO PLASMA

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Potência (W)	20	30	40
Pressão de Ar (mbar)	0,2	0,3	0,4
Pressão de HMDSO (mbar)	0,02	0,04	0,06
Tempo: 15 min			

O planejamento experimental e os valores nominais usados em todas as análises são expostos na Tabela 5.26.

TABELA 5.26 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E VALORES NOMINAIS

Ensaio	Planejamento experimental			Valores nominais usados		
	Potência (W)	Pressão de Ar (mbar)	Pressão de HMDSO (mbar)	Potência (W)	Pressão de Ar (mbar)	Pressão de HMDSO (mbar)
1	+	+	+	40	0,4	0,06
2	+	-	+	40	0,2	0,06
3	+	+	-	40	0,4	0,02
4	+	-	-	40	0,2	0,02
5	-	+	+	20	0,4	0,06
6	-	-	+	20	0,2	0,06
7	-	+	-	20	0,4	0,02
8	-	-	-	20	0,2	0,02
9	0	0	0	30	0,3	0,03
10	0	0	0	30	0,3	0,03

Os resultados obtidos antes do tratamento são apresentados na Tabela 5.27.

TABELA 5.27 ANÁLISE GONIOMÉTRICA E ENERGIA DE SUPERFÍCIE DO ALUMÍNIO ANTES DO TRATAMENTO COM PLASMA

Ensaio	Ângulo de contato (°)			Energia de superfície (<i>mN/m</i>)	
	Água deionizada	Etileno glicol	Di-iodo metano	Fowkes	Wu
1	88,1	74,5	39,6	35,00	40,33
2	88,3	69,3	45,5	34,37	39,04
3	83,7	70,8	42,6	34,90	40,65
4	87,2	68,6	47,0	33,99	38,76
5	94,8	70,5	44,7	34,96	38,47
6	85,4	74,4	36,1	35,99	41,79
7	97,6	74,6	47,1	33,32	36,69
8	88,9	74,4	43,4	33,77	38,91
9	89,3	71,4	49,2	32,50	37,24
10	96,0	66,1	48,1	34,92	37,73

Os resultados após o tratamento são apresentados na Tabela 5.28 e apresentam o valor médio obtido em dois repetições.

TABELA 5.28 ANÁLISE GONIOMÉTRICA E ENERGIA DE SUPERFÍCIE DO ALUMÍNIO APÓS O TRATAMENTO COM PLASMA

Ensaio	Ângulo de contato (°)			Energia de superfície (<i>mN/m</i>)	
	Água	Etileno glicol	Di-iodo metano	Fowkes	Wu
1	19,0	22,7	32,2	64,19	69,17
2	17,6	24,2	28,3	64,62	69,88
3	18,2	28,6	34,8	63,40	68,25
4	16,2	21,3	35,3	64,71	69,50
5	14,6	22,6	36,4	64,80	69,54
6	10,7	15,4	22,7	67,14	72,76
7	23,7	23,4	33,3	62,82	67,69
8	18,1	31,3	27,2	63,59	68,95
9	16,3	16,4	34,2	65,25	70,07
10	10,2	13,8	34,7	66,44	71,31

Os valores de ângulo de contato com água deionizada obtidos após o tratamento estão na faixa de 10-25 graus. São valores baixos, se comparados com os reportados na literatura para camadas de HMDSO (valores maiores que 65°, dependendo das condições de deposição) (MESKINIS et al., 2007; GARCIA 2007; DAÍ et AL., 2009).

Os resultados foram estudados por intermédio da análise ANOVA de um fator e são apresentados a seguir (Tabela 5.29).

TABELA 5.29 ANÁLISE DE VARIÂNCIA NO TRATAMENTO COM HMDSO.

	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculada	Sig.
Regressão	86,368	6	14,395	,779	,638
Residual	55,436	3	18,479		
Total	141,804	9			

$$R = 0,780$$

$$R^2 = 0,609$$

A equação que descreve a relação entre o ângulo de contato medido com água deionizada e as variáveis dependentes é este:

$$\hat{\text{Ang. Cont. H}_2\text{O}} = 18,106 - 0,190 X_1 + 44,750 X_2 - 373,512 X_3 - 0,762 X_1 X_2 + 11,687 X_1 X_3 - 143,73 X_2 X_3.$$

Onde: X_1 -Potência

X_2 -Pressão Ar

X_3 -Pressão de HMDSO

O modelo obtido representa a tendência do ângulo de contato em cada ponto e permite determinar as variáveis mais significativas no processo. Segundo esse modelo, as variáveis de maior importância no processo são a pressão de HMDSO, que deve ser aumentada; a relação entre a pressão do Ar e a do HMDSO; e a pressão do argônio.

Quando analisamos os coeficientes das variáveis no modelo obtido na regressão linear, podemos observar que a introdução da molécula de HMDSO no plasma modifica

consideravelmente as características do plasma, tornando a pressão do HMDSO o fator mais importante — 8,3 vezes mais importante que a pressão do argônio. Isso constitui uma mudança significativa, em comparação com o plasma sem HMDSO.

A relação entre os valores de ângulo de contato preditos pela equação e os valores obtidos é apresentado na Figura 5.7.

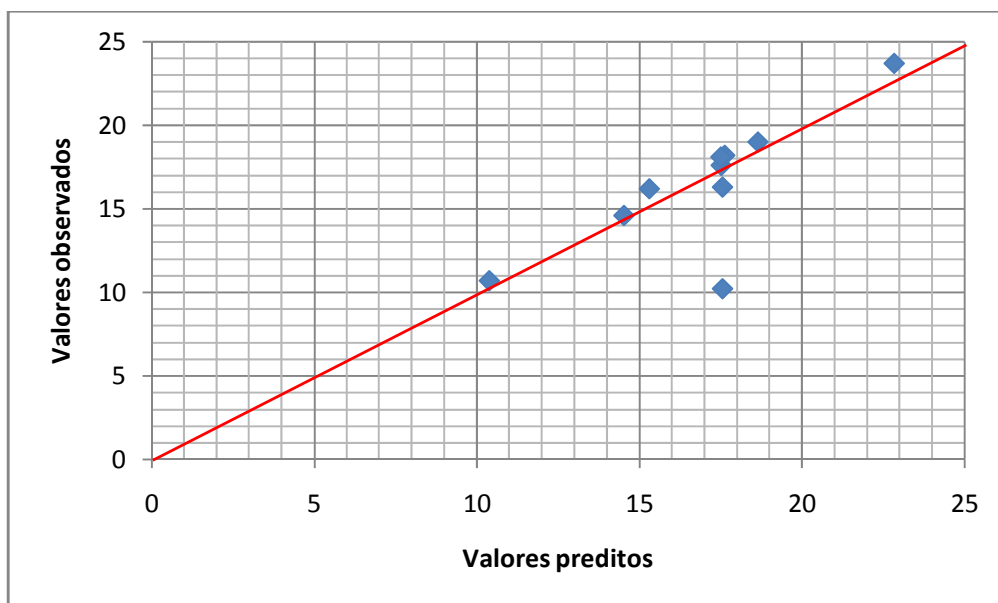


FIGURA 5.7 VALORES DE ÂNGULO DE CONTATO OBSERVADOS EM FUNÇÃO DOS VALORES PREDITOS

5.2.2. Análise mudando um fator por vez.

Analisou-se a influência da presença de HMDSO no plasma sobre o ângulo de contato e sobre a força de adesão nas juntas adesivas alumínio-borracha butílica estudadas. Os resultados são expostos a seguir:

a) Análise da influência do HMDSO no ângulo de contato.

Para estudar como a quantidade de HMDSO presente no plasma influencia no ângulo de contato, foram analisados os seguintes parâmetros: pressão de HMDSO, tempo e posição da amostra dentro da câmara de plasma. O desejado, nesse caso é que o ângulo de contato seja o maior possível, pois o HMDSO é um material hidrofóbico, e um ângulo de contato alto é indicativo da presença desse material na superfície do alumínio, devido ao processo de deposição. Os resultados da mudança no ângulo de contato com a pressão de HMDSO utilizada estão expostos na Figura 5.8.

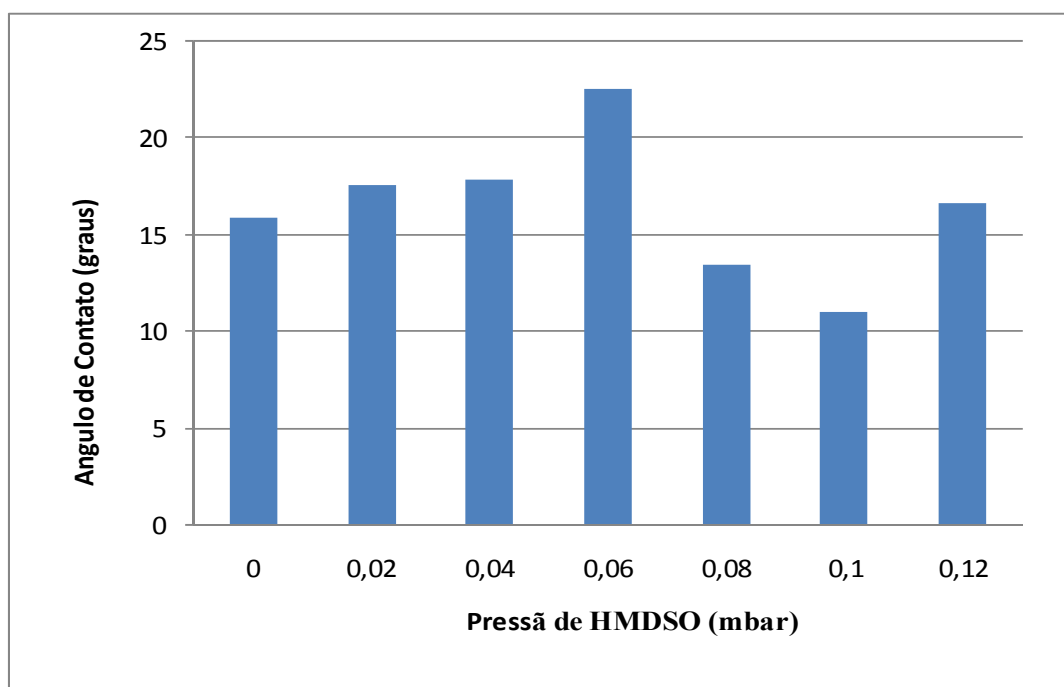


FIGURA 5.8 ÂNGULO DE CONTATO COM ÁGUA DEIONIZADA VS PRESSÃO DE HMDSO (0,4 MBAR DE AR, 15 MIN, 40W)

É possível observar que o maior valor de ângulo de contato foi obtido a uma pressão de 0,06 mbar e o menor ângulo, a 0,01 mbar. A variação do ângulo de contato com o tempo de tratamento é apresentado na Figura 5.9.

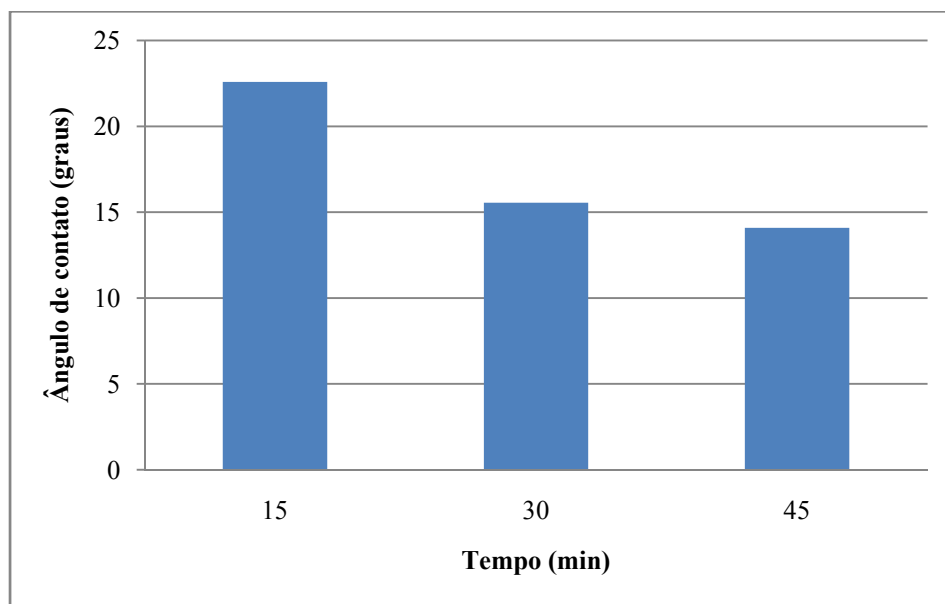


FIGURA 5.9 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE TRATAMENTO NO ÂNGULO DE CONTATO (0,4 MBAR DE AR; 0,06 MBAR DE HMDSO; 15 MIN)

Quando o tempo de tratamento aumenta o ângulo diminui continuamente, alcançando-se o menor valor aos 45 min de tratamento. Isso acontece se o processo que está sendo potencializado é a corrosão da superfície. A presença de HMDSO no plasma produz formação do polímero na câmara, mas o composto formado é desorvido da superfície pelo processo de corrosão

Foram colocadas amostras de alumínio no eletrodo positivo e no eletrodo negativo, para determinar a influência da posição da amostra no ângulo de contato obtido no processo de deposição. Na Figura 5.10 indicam-se os resultados alcançados.

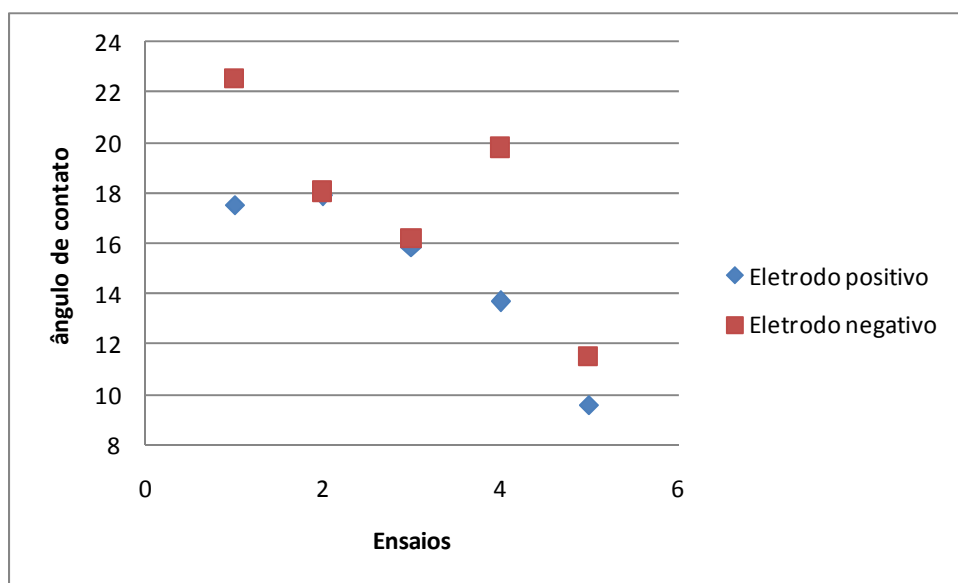


FIGURA 5.10 INFLUÊNCIA DA POSIÇÃO DA AMOSTRA NO ÂNGULO DE CONTATO EM AMOSTRAS ANALISADAS COM DIFERENTES PARÂMETROS.

O ângulo de contato permanece com valores baixos em todas as amostras obtidas, porém as amostras colocadas no eletrodo ligado à sinal de RF (eletrodo positivo) apresentam um ângulo de contato superior, se comparadas com as colocadas no eletrodo negativo. Isso porque, pela forma do equipamento, as amostras que estão no eletrodo positivo podem sofrer o processo de corrosão com mais facilidade do que as amostras no eletrodo negativo.

b) Análise da influência do HMDSO na força de adesão.

Foi analisada a influência da pressão de HMDSO e do tempo nas características de adesão das juntas alumínio-borracha butílica tratadas. Os resultados são apresentados nas Figuras 5.11 e 5.12.

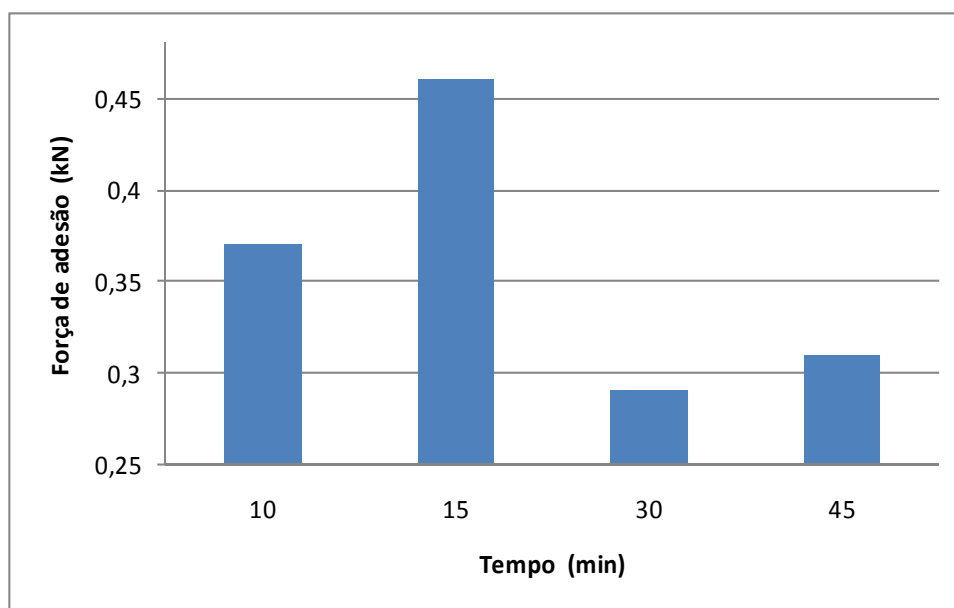


FIGURA 5.11 FORÇA DE ADESÃO *VERSUS* TEMPO (0,4 MBAR DE AR, 0,06 MBAR DE HMDSO, 40 W)

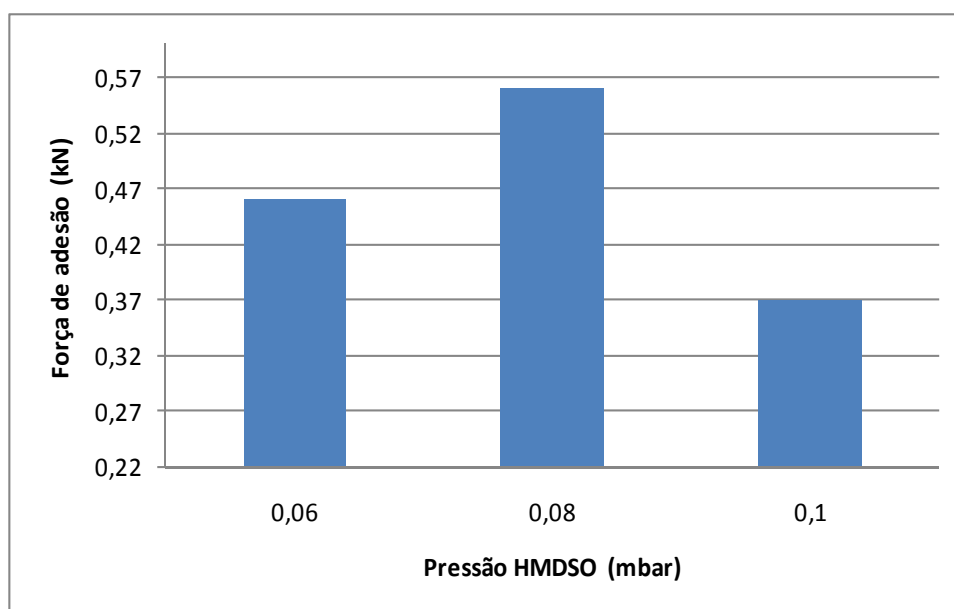


FIGURA 5.12 FORÇA DE ADESÃO *VERSUS* PRESSÃO DE HMDSO (0,4 MBAR DE AR, 15 MIN, 40 W)

Na Figura 5.11, vê-se que a maior força de adesão foi alcançada com 15 min de tratamento e um valor de 0,46 *kN*. Já na Figura 5.12, observa-se que a maior força de

adesão obtida foi de 0,56 *kN*, que resultou quando a pressão de trabalho aplicada no equipamento foi de 0,08 mbar.

Comparando os resultados de medida do ângulo de contato com os de força de adesão quando a molécula de HMDSO está presente no plasma, apresentados nas Figuras 5.8 e 5.12, podemos falar que não existe uma relação única entre um ângulo de contato menor e a força de adesão maior. Sabe-se que a primeira condição necessária, mas não suficiente, para que se produza adesão, é que o substrato seja molhado pelo adesivo. A molhabilidade significa que as energias superficiais do substrato e do adesivo são adequadas, ou seja, formam-se muitos pontos de contato entre as superfícies de ambos na interface (DUTRA, 2002). Mas outros fatores também são importantes. Isso permite afirmar que, embora um ângulo de contato baixo favoreça o fenômeno de adesão, pois o adesivo molha melhor a superfície, essa não é a única condição para uma boa adesão. A modificação na morfologia da superfície e o mecanismo pelo qual o fenômeno de adesão acontece tem também uma importante influência na formação de uma junta adesiva. Ou seja, um ângulo de contato baixo garante a molhabilidade do adesivo na superfície, mas essa superfície deve apresentar a homogeneidade necessária que permita ao adesivo penetrar nos microporos, formando uma interface homogênea. Depois de analisar esses aspectos, podemos afirmar que a medida de ângulo de contato possibilita determinar um baixo desempenho de uma junta adesiva. No entanto, em relação a ângulos de contato baixos, outros fatores devem ser levados em conta.

Nas juntas adesivas analisadas, a maior força de adesão foi alcançada a 0,08 mbar de HMDSO no plasma, 15 min, 40 W e 0,4 mbar de Ar.

5.2.3. Análise de FTIR

O alumínio tratado com HMDSO foi analisado por meio de FTIR por transmissão, com o objetivo de determinar a característica química da superfície após o tratamento. Para isso, foram elaboradas pastilhas de KBr, com amostras tomadas da superfície. O espectro foi analisado na região do IR - médio, que se estende de aproximadamente 670 a 4000 cm^{-1} .

Foram analisados dois tratamentos: 1) com pressão de 0,06 mbar de HMDSO (Figura 5.13) e 2) com pressão de 0,08 mbar de HMDSO (Figura 5.14). Os espectros no IR obtidos são apresentados a seguir:

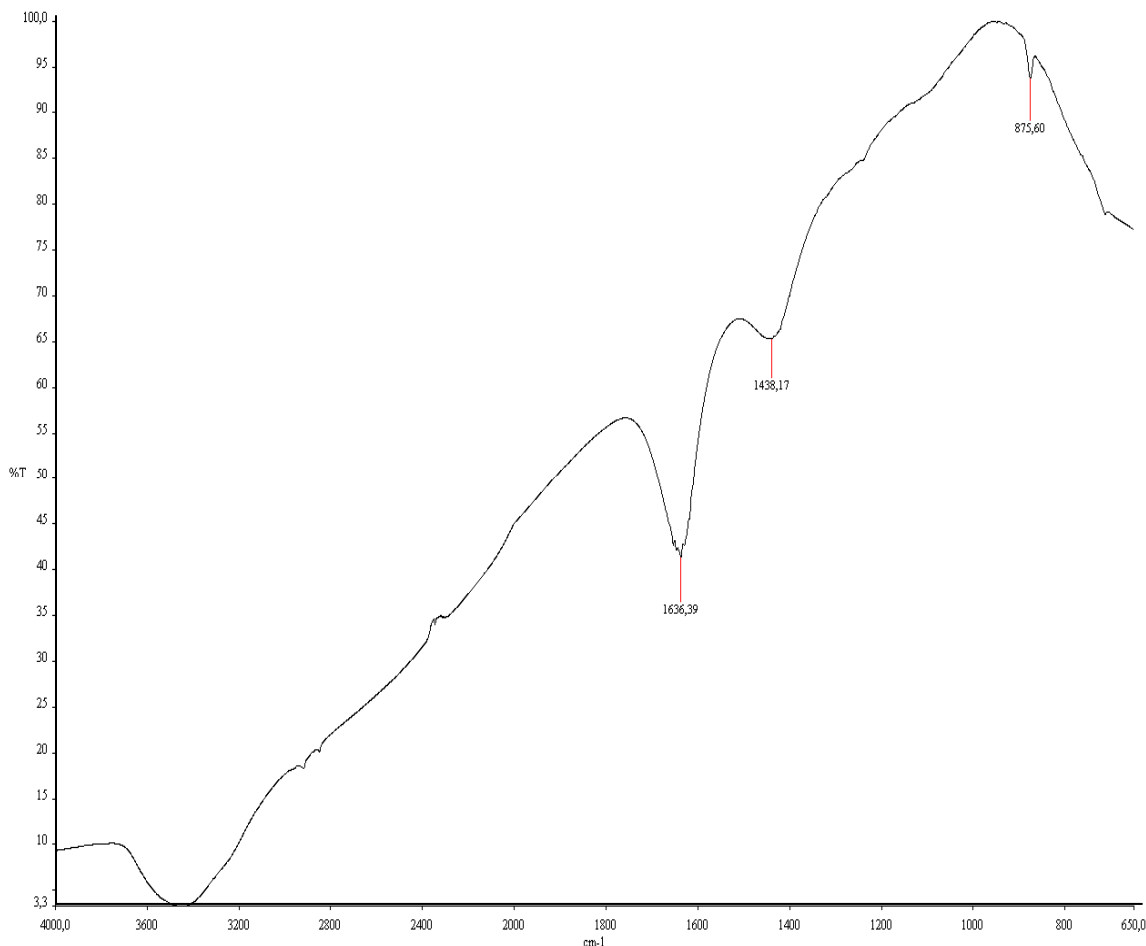


FIGURA 5.13 ESPECTRO DA SUPERFÍCIE DO ALUMÍNIO TRATADO COM PLASMA HMDSO/AR (0,4 MBAR AR, 0,06 MBAR HMDSO, 40 W, 15 MIN)

As bandas correspondentes a 875 cm^{-1} podem ser atribuídas à presença de $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ na superfície; no entanto, a banda aos 1438 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração assimétrica do grupo CH_3 do $\text{Si}-\text{CH}_3$. Com base no trabalho desenvolvido por Goujon et al (2004), podemos afirmar que o filme apresenta uma banda intensa aos 1635 cm^{-1} , correspondente à presença de pontes de hidrogênio na superfície. Por outro lado, de acordo com Benítez et al. (2000), a banda a 3464 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de

OH, mais exatamente ao estiramento do H- ligado ao grupo -OH. Isso poderia explicar o aumento do componente polar da energia das amostras tratadas

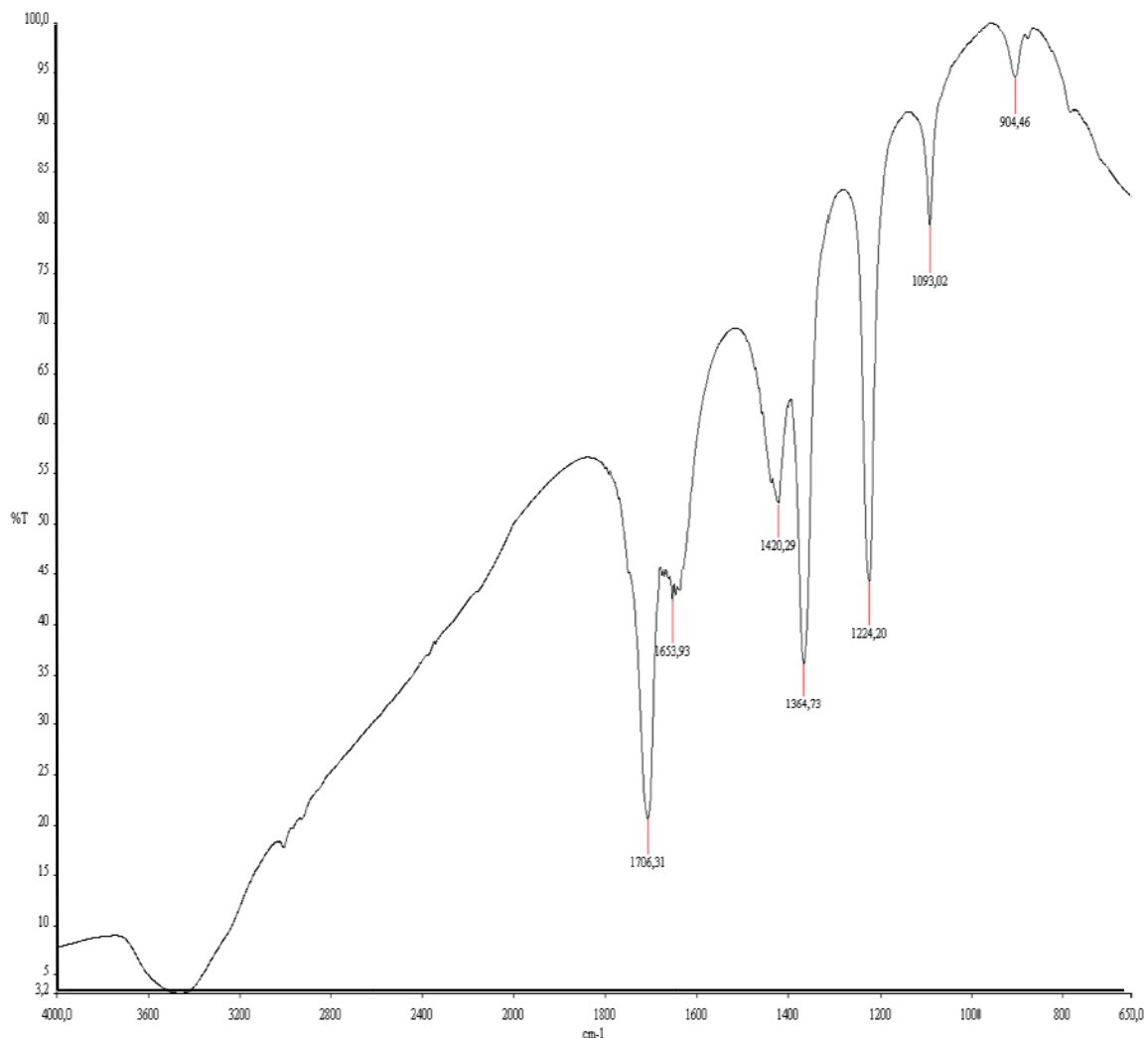


FIGURA 5.14 ESPECTRO DA SUPERFÍCIE DO ALUMÍNIO TRATADO COM PLASMA HMDSO/AR (0,4 MBAR AR, 0,08 MBAR HMDSO, 40 W, 15 MIN)

As diferentes bandas presentes no espectro e o grupo ao qual pode ser atribuída são apresentados na tabela a seguir:

Banda no espectro (cm ⁻¹)	Grupos funcionais
904	Vibração de estiramento do CH ₃ presente no grupo Si-CH ₃ . ₂
1093	Alongamento assimétrica do grupo Si-O-Si. A amplitude da banda de adsorção é um indicativo do comprimento da cadeia de siloxano.
1224	Estiramento assimétrico do CH ₃ no Si-CH ₃ . _x
1364	Flexão simétrica no plano do CH ₂ no Si-CH ₂ -S
1420	Estiramento assimétrico do CH ₃ no Si-CH ₃ .
1653- 1706	Grupo OH no H ₂ O
3464	Vibração de estiramento do H-ligado ao grupo OH

A diferença notável entre os dois espectros permite afirmar que, no primeiro caso, o processo de deposição foi fraco, possivelmente por se achar numa zona de pouca quantidade de monômero, ou por estar-se privilegiando o processo de etching. Já no segundo caso observa-se um incremento notável das espécies presentes na superfície do alumínio, em especial na banda correspondente ao Si-O-Si, que é característico do HMDSO e pode atuar como agente de acoplamento entre o alumínio e a borracha.

5.3. Modificação de superfície das borrachas utilizadas nas juntas adesivas

As borrachas usadas no teste de adesão foram submetidas à modificação por plasma. O processo foi estudado por meio da análise goniométrica e também mediante FTIR.

5.3.1. Estudo do efeito do plasma sobre a borracha butílica usando análise goniométrica.

A borracha não tratada foi submetida à análise goniométrica. São estes os resultados alcançados:

Ângulo H₂O: 78,8°

Ângulo Etileno-glicol: 74,2°

Ângulo Di-iodo metano: 52,5°

Com esses valores, precisou-se a energia de superfície. Observem-se, na sequência, os resultados:

TABELA 5.30 ENERGIA DE SUPERFÍCIE DA BORRACHA BUTÍLICA ANTES DO TRATAMENTO

Energia de superfície (mN/m)					
γ_d	γ_p	Fowkes	γ_d	γ_p	Wu
26,21	5,22	31,43	30,60	6,56	37,16

As variáveis e o planejamento experimental empregado estão na Tabela 5.31- 5.32.

TABELA 5.31 VARIÁVEIS E NÍVEIS USADOS NO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Variáveis	-1	0	1
% O ₂	10	45	80
Pressão (mbar)	0,3	0,4	0,6
Tempo: 2 min			
Potência: 60 W			

TABELA 5.32 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E VALORES NOMINAIS USADOS

Ensaio	Planejamento experimental		Valores nominais			
	%O ₂	Pressão	%O ₂	Pressão de O ₂ (mbar)	Pressão de Ar (mbar)	Pressão mbar
1	+	+	80	0,48	1,2	0,6
2	+	-	80	0,24	0,06	0,3
3	-	+	10	0,06	0,54	0,6
4	-	-	10	0,03	0,27	0,3
5	0	0	45	0,18	0,22	0,4
6	0	0	45	0,18	0,22	0,4

Na Tabela 5.33, podem-se observar os ângulos de contato obtidos pelo tratamento com plasma.

TABELA 5.33 ÂNGULO DE CONTATO MEDIDO COM H₂O APÓS O TRATAMENTO

Ensaio	Ângulo com H ₂ O (°)
1	51,0
2	55,0
3	65,2
4	49,5
5	65,3
6	59,1

O ângulo de contato mais baixo alcançado foi de 49,5°, o que representa uma diminuição 29,2° no ângulo de contato da borracha.

5.3.2. Estudo do efeito do plasma sobre o neoprene usando análise goniométrica.

A análise goniométrica a que se submeteu o neoprene não tratado mostrou os seguintes resultados:

Ângulo H₂O: 93,0°

Ângulo Etileno-glicol: 73,2°

Ângulo Di-iodo metano: 56,6°

Com base nesses valores, determinou-se a energia de superfície, cujos resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.34.

TABELA 5.34 ENERGIA DE SUPERFÍCIE DO NEOPRENE NÃO TRATADO

Energia de superfície (mN/m)					
γ_d	γ_p	Fowkes	γ_d	γ_p	Wu
27,90	1,44	29,34	30,87	2,93	33,80

Na Tabela 5.35 são apresentados os níveis e as variáveis utilizados no planejamento experimental:

TABELA 5.35 VARIÁVEIS E NÍVEIS PARA O PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Variáveis	-1	0	+1
% O ₂	10	45	80
Pressão	0,3	0,4	0,6
Tempo: 2 min; Potência: 60 W			

TABELA 5.36 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL E VALORES NOMINAIS USADOS

Ensaio	Planejamento experimental		Valores nominais usados			
	%O ₂	Pressão	%O ₂	Pressão de O ₂ (mbar)	Pressão de Ar (mbar)	Pressão (mbar)
1	+	+	80	0,48	1,2	0,6
2	+	-	80	0,24	0,06	0,3
3	-	+	10	0,06	0,54	0,6
4	-	-	10	0,03	0,27	0,3
5	0	0	45	0,18	0,22	0,4
6	0	0	45	0,18	0,22	0,4

Podem-se observar, na Tabela 5.37, os resultados da análise goniométrica a que foram submetidas as amostras tratadas com plasma.

TABELA 5.37 ÂNGULO DE CONTATO OBTIDOS OBTIDOS APÓS O TRATAMENTO DO NEOPRENE POR PLASMA

Ensaio	Ângulo com H ₂ O (°)	Ângulo com Etileno glicol (°)	Ângulo com Di-iodo metano (°)
1	29,2	22,0	29,9
2	51,4	24,9	33,1
3	73,9	22,6	33,0
4	35,5	22,2	24,6
5	40,2	32,6	25,0
6	45,7	30,5	34,3

Os valores da energia de superfície depois do tratamento com plasma estão expostos na Tabela 5.38.

TABELA 5.38 ENERGIA DE SUPERFÍCIE E SEUS COMPONENTES SEGUNDO A TEORIA DE FOWKES E WU APÓS O TRATAMENTO COM PLASMA

Ensaio	Energia de superfície (mN/m)					
	γ_d	γ_p	Fowkes	γ_d	γ_p	Wu
1	35,31	26,27	61,68	37,98	28,74	66,72
2	37,77	15,70	53,47	39,02	19,32	58,33
3	43,80	4,99	48,78	42,41	10,06	52,47
4	37,73	22,49	60,22	40,05	25,50	65,55
5	37,01	20,13	57,14	39,50	23,04	62,54
6	35,41	18,98	54,38	37,41	21,84	59,26

O melhor resultado foi o correspondente ao ensaio número 1, obtendo-se um ângulo de contato com água deionizada de $29,2^\circ$ e uma energia de superfície segundo a teoria de Fowkes de $61,68 mN/m$.

5.3.3. Análise das borrachas tratadas usando FTIR

Amostras de neoprene e borracha butílica foram analisadas por FTIR antes e depois do processo de modificação por plasma. Na sequência, é possível verificar os resultados obtidos em ambos dois casos.

a) Análise do neoprene

As Figuras 5.15 e 5.16 mostram os resultados da análise das amostras de neoprene antes e após o tratamento, mediante FTIR.

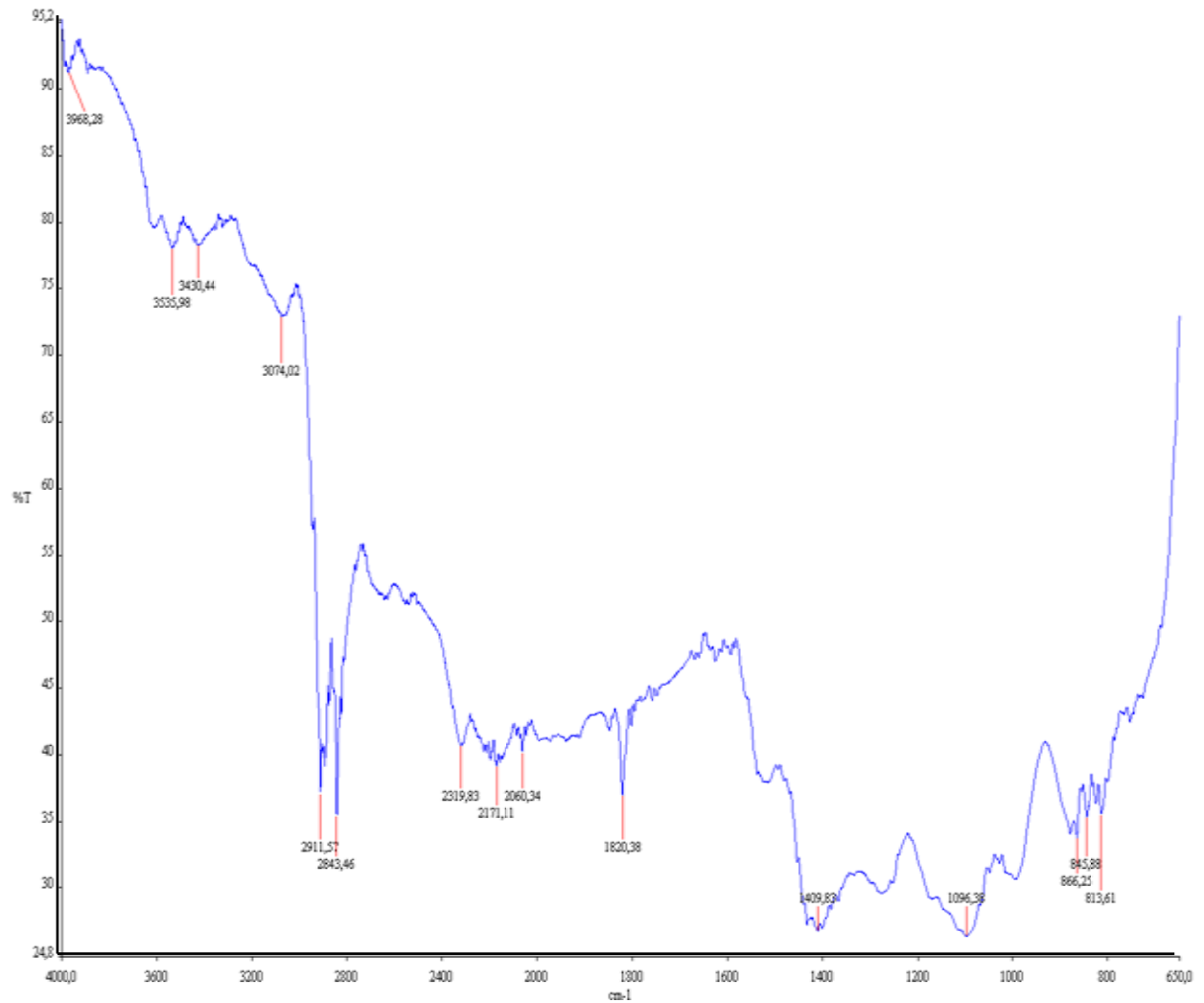


FIGURA 5.15 ESPECTRO IR DO NEOPRENE ANTES DO TRATAMENTO

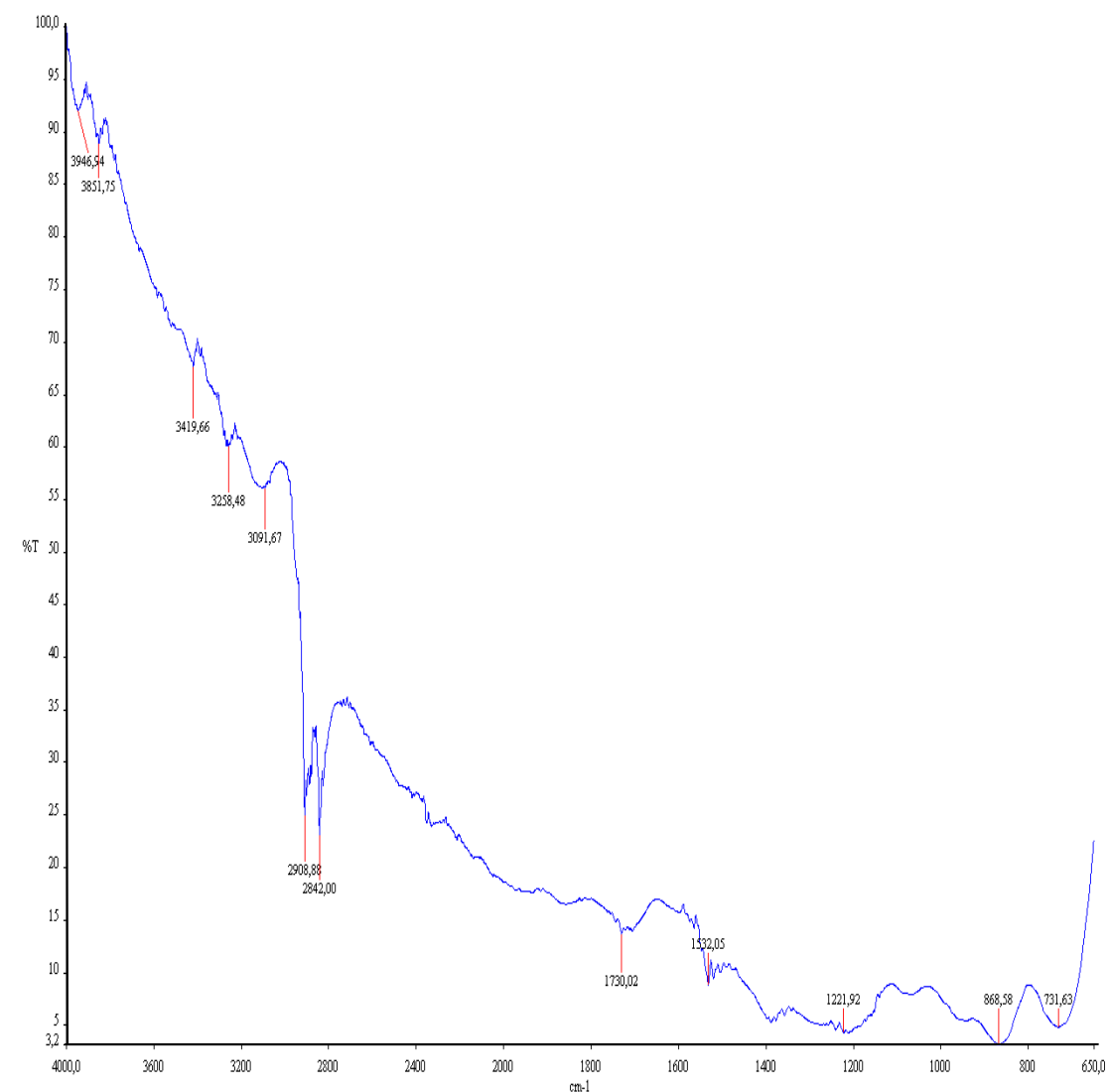


FIGURA 5.16 NEOPRENE DEPOIS DO TRATAMENTO (0,12 MBAR DE AR, 0,48 MBAR DE O₂, 60 W Y 2 MIN)

Comparando os espectros, podemos observar que o neoprene não é um composto puro, ou seja, é uma mistura de muitos compostos. Por esse motivo, muitas das bandas obtidas não apresentam uma linha base na parte superior do espectro. A análise, por essa razão, deverá analisar os compostos de presença mais provável nas faixas analisadas. É possível observar que as bandas na faixa dos 3800-3000 cm^{-1} diminuem sua intensidade. A banda aos 2908 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de estiramento do =C-H. A banda de mediana intensidade aos 2842 cm^{-1} pode se dever às vibrações de estiramento do grupo

CH₂ e surge tipicamente na faixa dos 3000-2800 cm⁻¹. Essa banda diminui significativamente de tamanho após o tratamento, indicando que diminui a quantidade do mencionado grupo presente na borracha.

A banda presente aos 1409 cm⁻¹ pode ser considerada correspondente ao modo de deformação δ (CH₂) do grupo CH₂ e desaparece após o tratamento com plasma. A banda aos 1096 cm⁻¹ corresponde à vibração por flexão assimétrica fora do plano (modo *twisting*) do grupo CH₂ e também não se faz presente no espectro depois do tratamento com plasma. As bandas na faixa dos 826 cm⁻¹ aos 780 cm⁻¹ correspondem à vibração por flexão assimétrica no plano (modo *rocking*) do grupo CH₂.

Considerando todos esses dados, pensamos que o plasma influencia a superfície do neoprene, afetando diretamente o grupo CH₂. Isso se deve ao fato de o Ar retirar H₂ da estrutura, provocando uma diminuição das ligações do tipo CH₂, o que provavelmente produz reticulação na superfície.

b) Análise da borracha butílica

Observam-se, na Figuras 5.17 e 5.18, as amostras de borracha butílica antes e depois do tratamento.

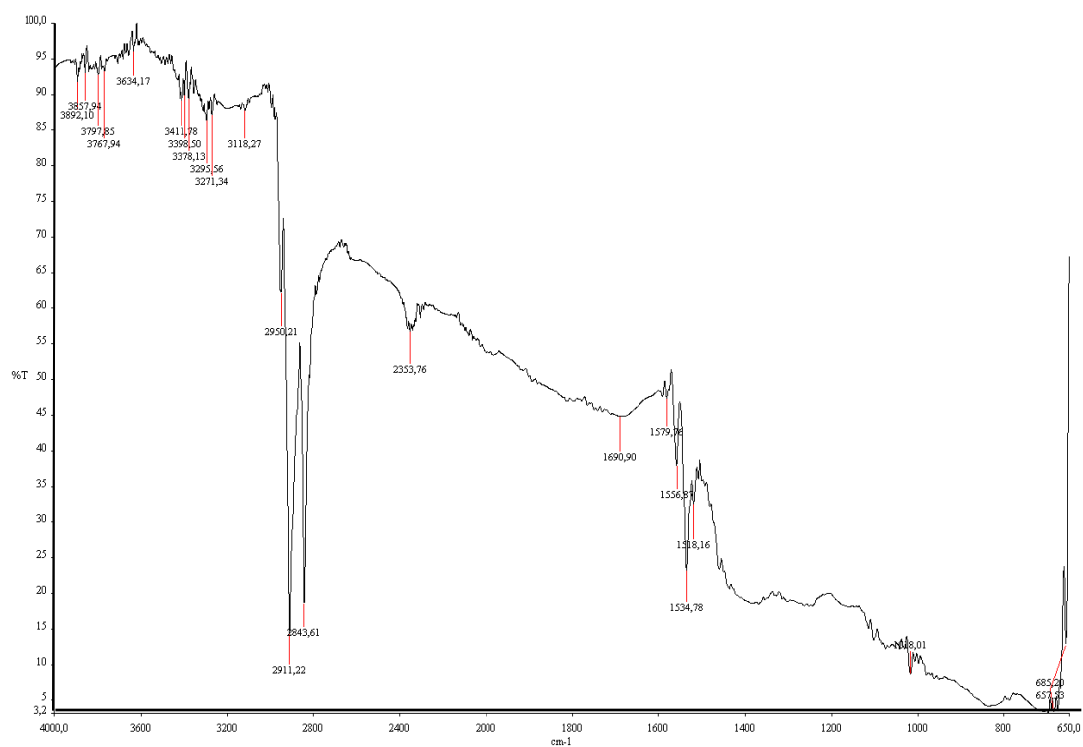
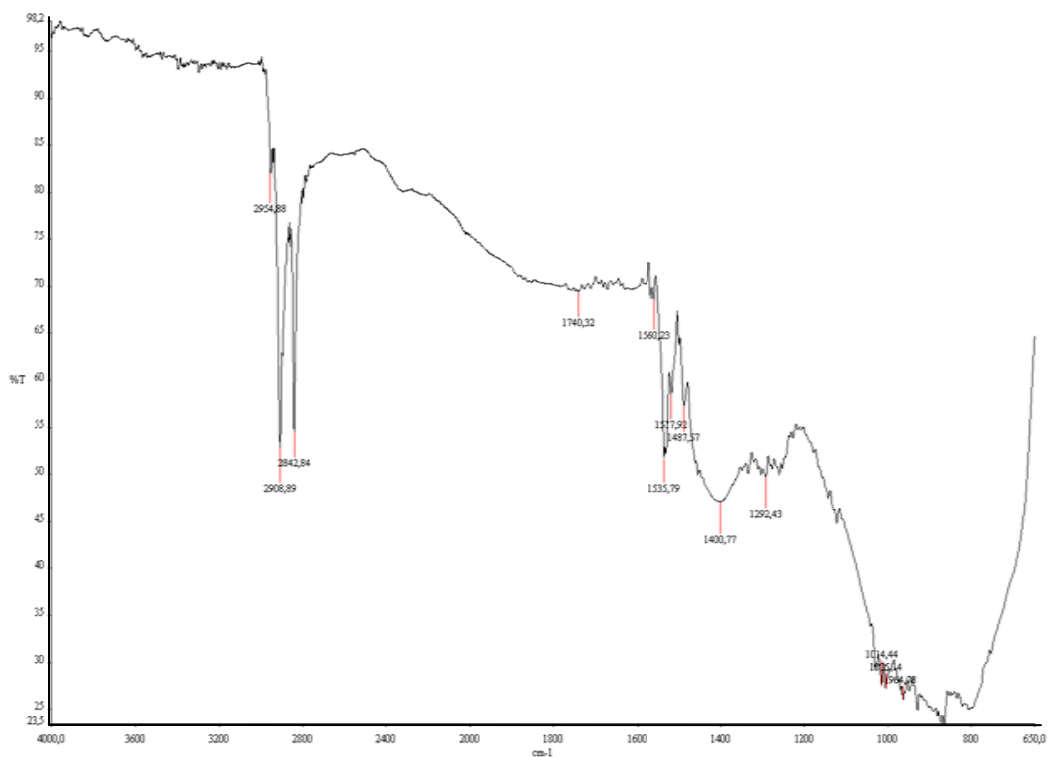


FIGURA 5.17 ESPECTRO IR DA BORRACHA BUTÍLICA ANTES DO TRATAMENTO



**FIGURA 5.18 ESPECTRO IR DA BORRACHA BUTÍLICA APÓS O TRATAMENTO
(0,27 MBAR DE AR, 0,03 MBAR DE O₂, 60 W Y 2MIN)**

Submetidos a comparação, antes e depois do tratamento, os espectros da borracha butílica mostraram basicamente duas modificações. A primeira é a desaparecimento da banda pequena aos 2353 cm^{-1} . Esse pico pode ser atribuído às vibrações do grupo CH_3 . Por outro lado, a banda de intensidade média aos 1400 cm^{-1} e correspondente ao grupo funcional C-H se acentua.

As constatações expostas acima levam-nos a pensar que a quantidade de grupos funcionais CH_3 componentes da estrutura química da borracha diminui e que, em seu lugar, surgem ligações -C-H. Isso se deve ao fato de o Ar retirar H_2 da estrutura. Aparece uma pequena banda aos 1260 cm^{-1} das ligações C-O, em razão de os gases eletronegativos (nesse caso, o O_2) reagirem com os sítios ativos, causando o aparecimento das ligações C-O.

5.4. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura das superfícies modificadas

As amostras utilizadas nos ensaios de adesão foram analisadas mediante o uso da técnica de MEV, a fim de determinar a modificação na morfologia da superfície do alumínio, ao ser tratado com plasma. As imagens obtidas podem ser examinadas a seguir, na Figura 5.19.

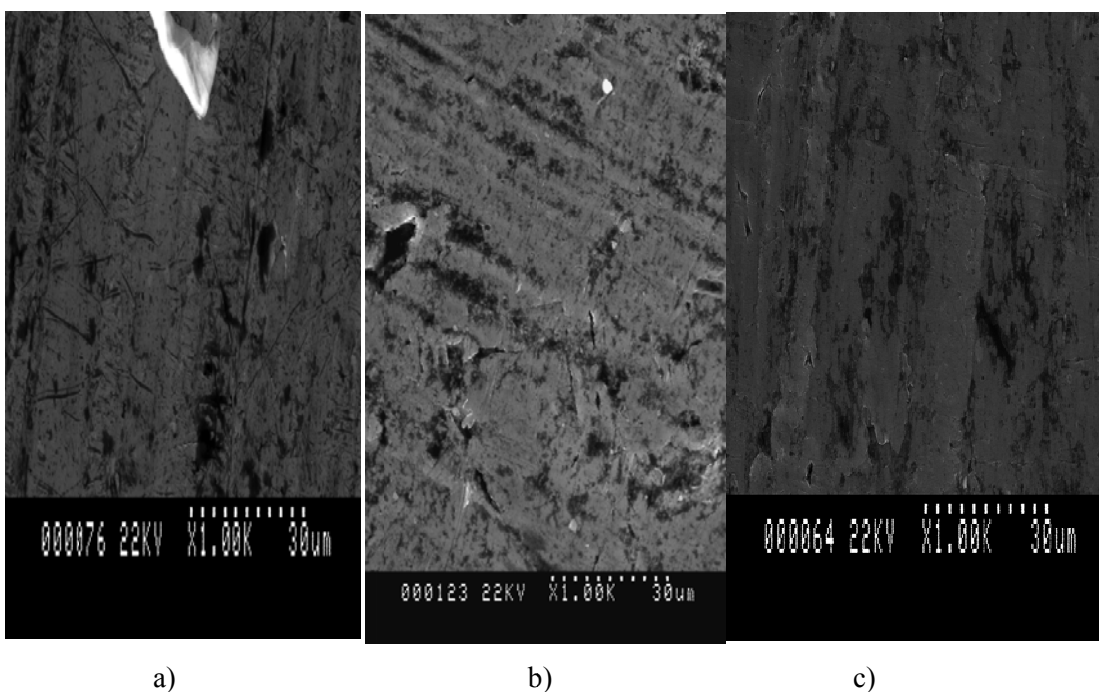


FIGURA 5.19 MICROFOTOGRAFIA A) ALUMÍNIO NÃO TRATADO B)ALUMÍNIO TRATADO COM AR E O₂ (0,47 MBAR DE O₂; 0,03 MBAR DE AR; 60 W, 5 MIN) C) ALUMÍNIO TRATADO COM HMDSO (0,4 MBAR DE AR; 0,06 MBAR DE HMDSO; 40 W; 15 MIN)

Nas microfotografias reproduzidas, nota-se uma importante modificação na morfologia da superfície. É possível notar as mudanças que acontecem na superfície com o tratamento por plasma: os vales próprios do alumínio desaparecem após o tratamento. Observa-se que a amostra não tratada apresenta uma superfície irregular. Já a amostra tratada com plasma de Ar/O₂ exibe uma superfície com menor rugosidade. Isso porque o plasma de Ar/O₂ modifica a morfologia da superfície por *etching*, tornando a superfície mais homogênea.

A amostra tratada com HMDSO não apresenta uma camada na superfície, e sim um grau de modificação da superfície ainda maior, se comparado com as amostras tratadas com Ar/O₂. Esse fato pode ser explicado se forem levadas em consideração as características do equipamento usado. No equipamento em questão, o substrato está colocado no eletrodo conectado à fonte de RF; assim, os elétrons ficam estatisticamente mais em contato com o substrato do que os íons positivos, pois são menos pesados. Os elétrons são altamente

reativos, por isso polarizam a superfície do substrato, tornando-a negativa. Em consequência, a nuvem de íons positivos se acelera e precipita-se sobre a superfície. Assim, pela natureza do HMDSO, uma parte do monômero vai polimerizar, mas outra poderia estar contribuindo para o processo de *sputtering*, em virtude da velocidade com que é acelerada contra a superfície do alumínio. O HMDSO é uma molécula muito grande, se comparada com as de Ar e O₂. Uma molécula desse tamanho, mesmo em pequenas quantidades, poder somar-se ao processo de *sputtering*, ao ser acelerada contra o substrato.

5.5. Análise do processo de adesão usando *Peel Test*

Primeiramente foram elaborados corpos de prova com alumínio não tratado e com alumínio submetido a limpeza com dissolvente como amostras de referência. Os elastômeros empregados não foram tratados.

Logo após, realizaram-se diferentes tipos de tratamentos no elastômero e no metal para a análise da influência do tratamento com plasma no comportamento da junta adesiva. Para isso, foram elaborados os corpos de prova e efetuado o ensaio de adesão (*peel test*). Os tipos de tratamento feitos foram os que obtiveram os melhores resultados. Descrevem-se, a seguir, os tratamentos utilizados:

1. Tratamentos na superfície do alumínio

T1: Tratamento com plasma de Ar:	<div><div>Pressão de Ar: 0,3 mbar</div><div>Potência: 100 W</div><div>Tempo 10 min</div></div>
----------------------------------	--

T2: Tratamento com plasma de Ar+ O ₂ :	{ Pressão O ₂ : 0,47 mbar Pressão Ar: 0,03 mbar Potência: 60 W Tempo 5 min }
T3: Tratamento com plasma de Ar+ HMDSO:	{ Pressão Ar: 0,4 mbar Pressão HMDSO: 0,06 mbar Potência: 40 W Tempo: 15 min }
T6: Tratamento com plasma de Ar+ HMDSO:	{ Pressão Ar: 0,4 mbar Pressão HMDSO: 0,08 mbar Potência: 40 W Tempo: 15 min }

2. Tratamentos nas borrachas

T4: Tratamento do neoprene:	{ Pressão de Ar: 0,12 mbar Pressão de O ₂ : 0,48 mbar Potência: 60W Tempo: 2min }
-----------------------------	--

T5: Tratamento da borracha butílica: {

- Pressão de Ar: 0,27 mbar
- Pressão de O₂: 0,03 mbar
- Potência: 60W
- Tempo: 2 min

A sequência de trabalho posta em prática é apresentada na Figura 5.20. Já o planejamento experimental é exposto na Tabela 5.39.

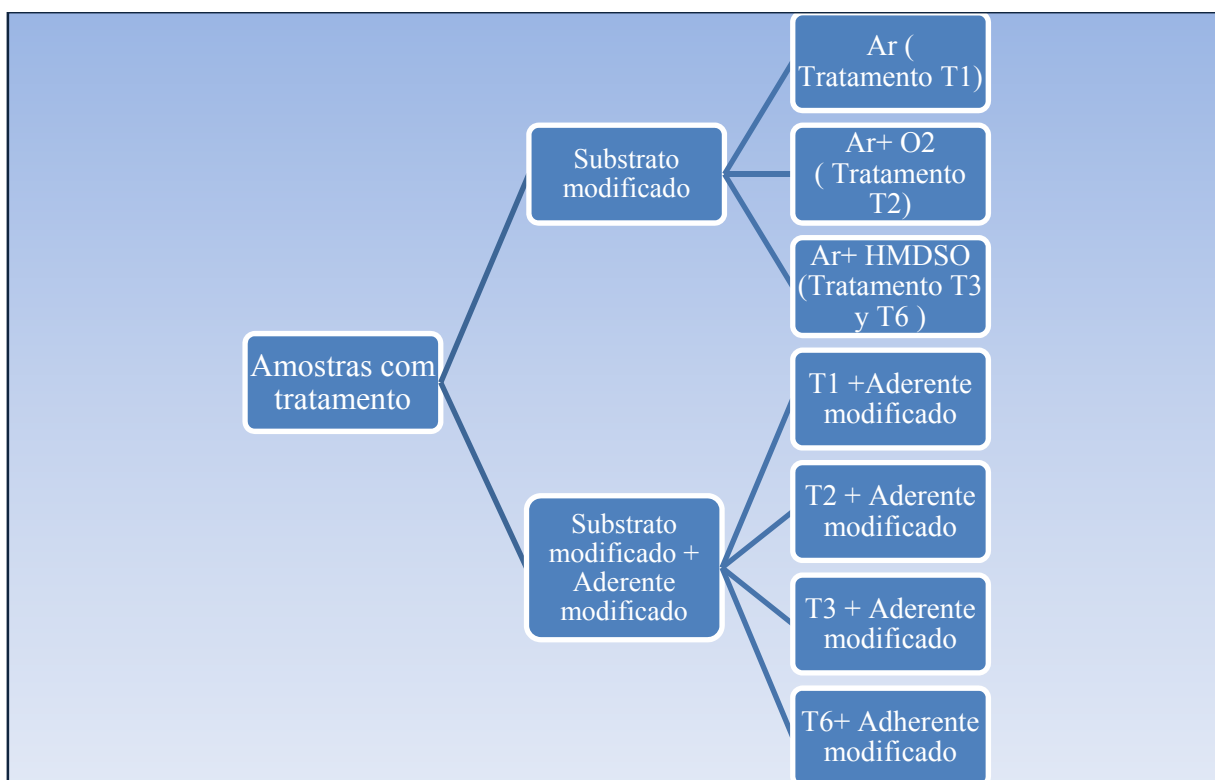


FIGURA 5.20 SEQUÊNCIA DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL USADO PARA O ANÁLISE DE ADESÃO

TABELA 5.39 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL USADO NO ANÁLISE DE ADESÃO

Junta adesiva Alumínio – Neoprene		Junta adesiva Alumínio – Borracha butílica.	
Tipo de tratamento	Ensaio	Tipo de tratamento	Ensaio
T1	1	T1	8
T2	2	T2	9
T3	3	T3	10
T4	4	T4	11
T2+ T4	5	T2+ T5	12
T3 + T4	6	T3 + T5	13
T6 + T4	7	T6 + T5	14

5.5.1. Resultados obtidos

Os resultados obtidos com as amostras de referência (alumínio e elastômeros não tratados ou tratados com solvente) são apresentados na Tabela 5.40:

TABELA 5.40 ENSAIOS DE ADESÃO DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA.

Elastômero usado	Tratamento no Alumínio	Fm (kN)	Fu (kN)	kN/m^5
Neoprene	Não tratadas	0,00	0,00	0,00
Borracha butílica	Não tratadas	0,00	0,00	0,00
Neoprene	Tratadas com solvente	0,20	0,07	8,00
Borracha butílica	Tratadas com solvente	0,32	0,17	12,80

Fm- Carga máxima

Fu- Carga de ruptura

⁵ Resistência da união adesiva: Fm/W onde W é o ancho do aderente.

Os resultados obtidos com a junta alumínio – neoprene estão apresentados na Tabela 5.41.

TABELA 5.41 RESULTADOS DO ENSAIO DE ADESÃO DA JUNTA ADESIVA ALUMÍNIO – NEOPRENE

<i>Ensaio</i>	<i>F_m (kN)</i>	<i>F_u (kN)</i>	<i>kN/m*</i>	<i>% de Melhora</i>
1	0,21	0,08	8,40	5,00
2	0,00	0,00	0,00	0,00
3	0,21	0,09	8,40	5,00
4	0,23	0,09	9,20	15,00
5	0,26	0,09	10,04	30,00
6	0,29	0,09	11,60	45,00
7	0,32	0,04	12,8	60,00

Em geral, é possível observar um aumento na força de adesão, se for feita uma comparação com a amostra de referência. O incremento maior na força de adesão obteve se na amostra 7 (Tratamento T6 + T4), a qual exibiu uma porcentagem de melhora de 60%.

Se compararmos as três primeiras análises com as quatro últimas, constataremos que o tratamento das borrachas com plasma aumenta a força de adesão das juntas adesivas formadas. No caso do neoprene, a melhora na força de adesão mais expressiva produzida pelo tratamento da borracha foi de até 40%. Em outras palavras: em relação às juntas adesivas de neoprene, o tratamento da borracha é significativo: o ângulo de contato após o tratamento com plasma foi de 29,2°. Com efeito, o tratamento com plasma diminui a hidrofobicidade natural desse tipo de borracha, melhorando suas propriedades adesivas.

Nas juntas adesivas alumínio-neoprene, a melhora na força de adesão é devida, em grande medida, ao tratamento da borracha com plasma

Os resultados alcançados com as amostras alumínio–borracha butílica tratadas podem ser observados na Tabela 5.42.

TABELA 5.42 RESULTADOS DO ENSAIO DE ADESÃO DA JUNTA ADESIVA ALUMÍNIO – BORRACHA BUTÍLICA

<i>Ensaio</i>	<i>Fm (kN)</i>	<i>Fu (kN)</i>	<i>kN/m*</i>	<i>% de Melhora</i>
8	0,38	0,13	15,12	18,75
9	0,38	0,21	15,12	18,75
10	0,41	0,09	16,40	28,12
11	0,40	0,15	16,00	25,00
12	0,46	0,09	18,40	43,75
13	0,34	0,15	13,60	6,25
14	0,56	0,1	22,4	75,00

Conforme os valores exibidos, a melhora nas juntas adesivas alumínio-borracha butílica mediante o tratamento com plasma é maior que a alcançada com o neoprene. Para os ensaios 8 e 9 o aumento da adesão foi devido a dois fatores, o polaridade aumentada devido aos tratamentos de superfície e a modificação na morfologia da superfície verificada no análise de MEV. O incremento mais significativo na força de adesão verificou-se no ensaio 14 (Tratamento T6 + T5), pela presença de grupos Si-O-Si na superfície.

Comparando os com borracha não tratada com os experimentos nos quais a borracha foi submetida a tratamento (ensaios 9 e 12), observa-se que a melhora na força de

adesão foi de até 25 %, isto é, bem menor se comparamos os resultados com o neoprene. Relativamente à borracha butílica, o ângulo de contato depois do tratamento com plasma foi de 49,5°. O neoprene, portanto, apresenta uma superfície muito mais hidrofílica que a da borracha butílica, após o tratamento com plasma. Por essa razão, a influência do tratamento do elastômero mostra-se muito mais relevante para o neoprene do que para a borracha butílica.

São expostos na Tabela 5.43 alguns resultados fornecidos pela literatura acerca da adesão metal-borracha.

TABELA 5.43 RESULTADOS APRESENTADOS NA LITERATURA DA ADESÃO METAL/BORRACHA COM DIFERENTES TRATAMENTOS

Materiais que conformam a junta adesiva	Tratamento usado no metal	Resistência mecânica (kN/m)	Fonte
Alumínio/borracha EPDM	Corona +Etoxissilane	6,0	Wang et al, 2009
Alumínio/borracha NBR	Anodizado com ácido fosfórico e ácido sulfúrico	21,5 (usando vácuo) 18,5 (a pressão ambiente)	Zhang et al, 2009
Alumínio/borracha NBR	Abrasão	5,3	Zhang et al, 2009
Alumínio/borracha NBR	Jato de areia	16,2	Zhang et al, 2009
Alumínio/Alumínio Indústria aeroespacial	Anodizado com ácido crômico	12,0	Sargent, 2005

Segundo Zhang (2009), o procedimento analisado é um processo que gera um alto grau de adesão. Com base nesse critério e comparando os resultados obtidos por meio do procedimento desenvolvido neste trabalho (22,4 kN/m) com os alcançados por Zhang (21,5

kN/m para o tratamento a vácuo e 18,5 *kN/m* para o tratamento a temperatura ambiente), podemos dizer que o processo proposto para formar juntas adesivas alumínio/borracha tem resultados satisfatórios.

Cabe salientar que o processo descrito por Zhang implica o uso de ácidos difíceis de manejar e que, depois de usados, constituem materiais poluentes. Já o plasma envolve gases não poluidores, em quantidades muito pequenas e com uma mínima geração de resíduos.

5.5.2. Tipos de falha nas amostras estudadas

As amostras estudadas apresentam falhas de diferente natureza e que dependem fortemente dos tratamentos realizados. Na sequência, expõem-se os exemplos mais característicos em cada uma das juntas adesivas investigadas.

1) Junta adesiva alumínio – neoprene

Nas amostras com o neoprene não tratado, obteve-se uma adesão fraca, com falhas adesivas na interface adesivo-borracha. Já em relação às juntas em que foram tratados o alumínio e a borracha, notou-se que o tratamento realizado teve um forte impacto no comportamento mecânico das juntas adesivas alumínio-neoprene, e a falha obtida foi, principalmente, do tipo falha no substrato, conforme indica Figura 5.21.

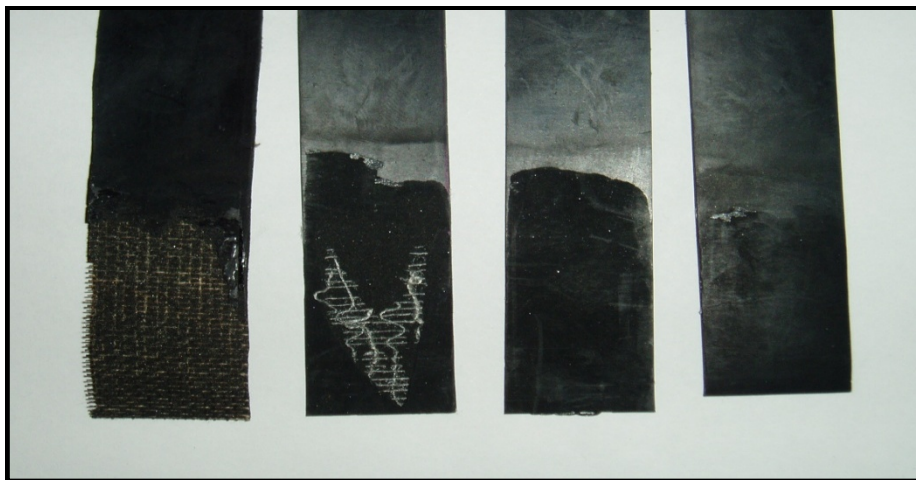
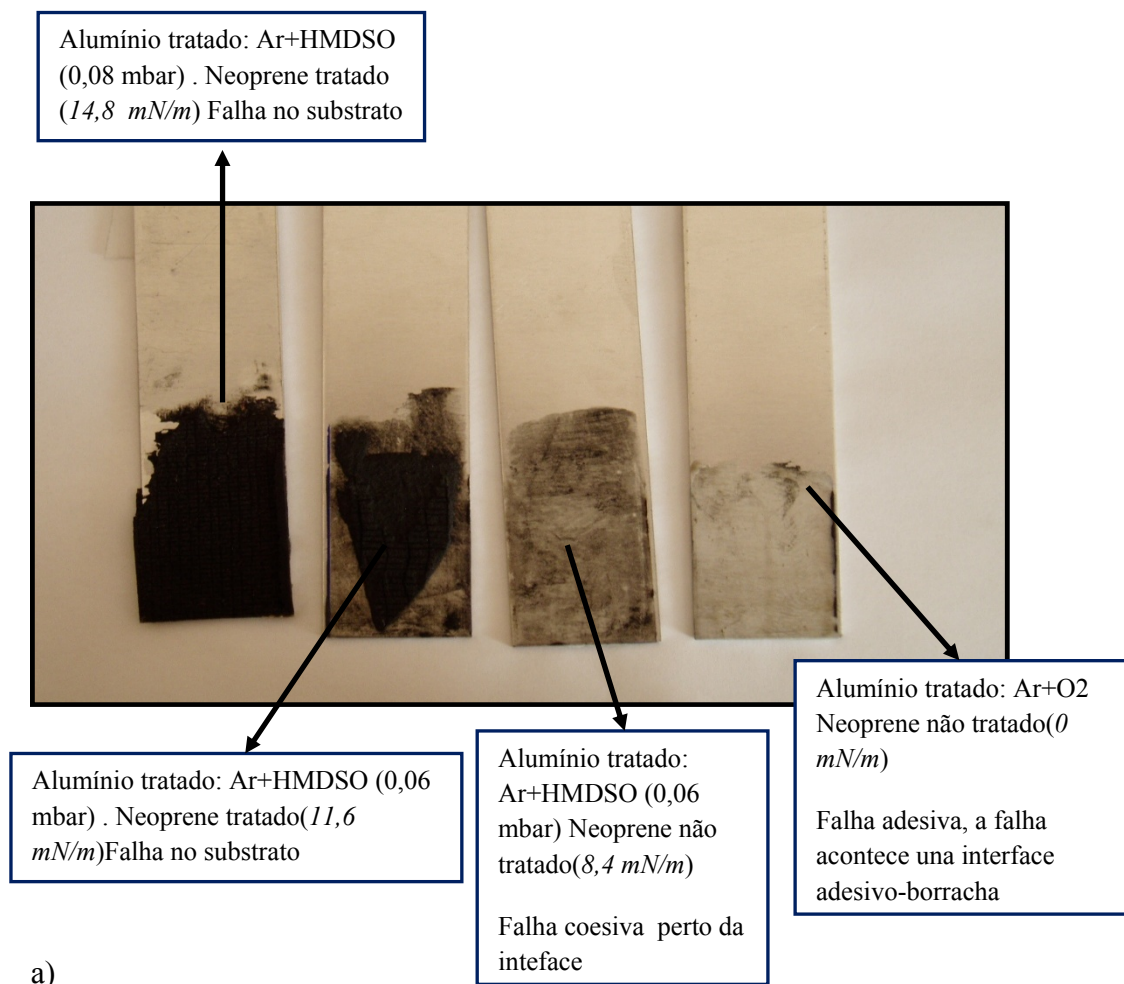


FIGURA 5.21 FALHAS NA JUNTA ADESIVA ALUMÍNIO – NEOPRENE A) VISTA DO METAL B) VISTA DA BORRACHA

2) Adesão com borracha butílica

O comportamento mecânico da junta adesiva alumínio-borracha butílica incrementou-se com o tratamento de plasma efetuado, obtendo-se falha no substrato na amostra 14.

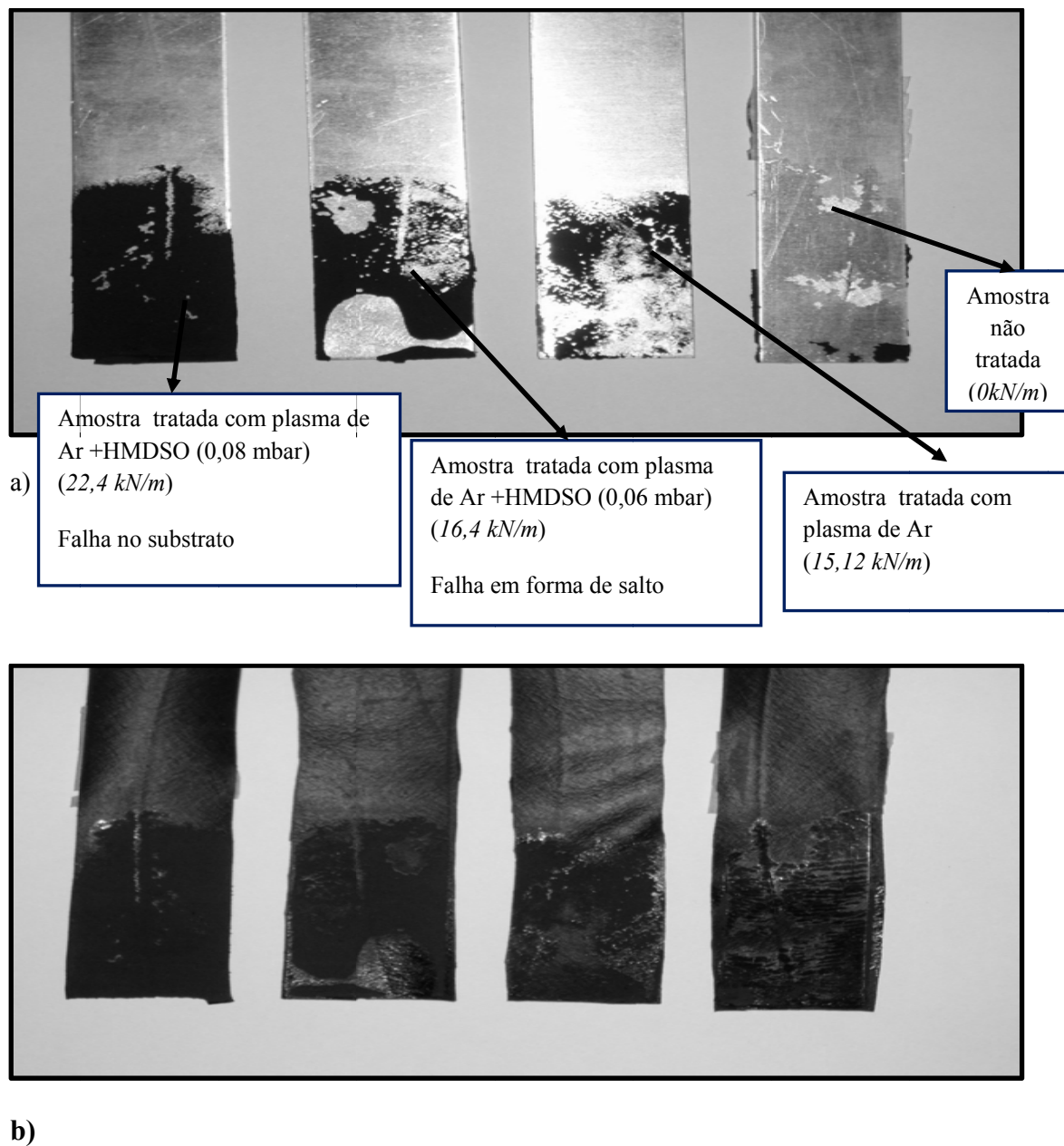


FIGURA 5.22 FALHAS NA JUNTA ADESIVA ALUMÍNIO – BORRACHA BUTÍLICA A) VISTA DO METAL B) VISTA DA BORRACHA

Os tratamentos propostos modificam o comportamento da junta adesiva. As juntas com força de adesão menor apresentam uma falha do tipo adesiva; já nas juntas com maior força de adesão a falha é de tipo coesivo no substrato. Ou seja, o tratamento da superfície dos aderentes com plasma influencia no comportamento mecânico das uniões formadas e modifica o tipo de falha por elas apresentado.

5.6. Análise de resultados

No presente trabalho, foram estudados diferentes procedimentos, com a finalidade de obter um processo que resultasse em juntas adesivas alumínio–borracha com uma boa força de adesão. A tecnologia estudada inicia com a limpeza da superfície do alumínio, realizada em duas etapas: tratamento com plasma de Ar ou O₂, e tratamento com a mistura desses gases. Os resultados estão na Tabela 5.44.

TABELA 5.44 ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS TRATADAS COM PLASMA

Tratamento com plasma usado	Ângulo de contato com água deionizada (°)	$\Delta \gamma_p$ (mN/m)	$\Delta \gamma_d$ (mN/m)	Energia da superfície (mN/m)
Ar	13,3	30,02	-4,64	65,05
Ar + baixo conteúdo de O ₂	12,0	30,81	-0,67	65,60
Ar + alto conteúdo de O ₂	9,5	33,47	-0,25	66,57
O ₂	24,3	28,45	-2,91	61,78

$\Delta \gamma_d$ – variação da componente dispersiva da energia da superfície

$\Delta \gamma_p$ - variação da componente polar da energia da superfície.

De todos os tratamentos estudados, o melhor resultado obtido foi com plasma de Ar com elevada quantidade de O₂ (95% de O₂, 0,05 mbar de pressão, 60 W e 5 minutos de tratamento). O ângulo de contato após o tratamento foi de 9,5 ° e a energia da superfície, de 66,57 mN/m. Constatou-se que o aumento na energia de superfície se deve ao aumento no componente polar da energia da superfície, embora o componente dispersivo diminua. Na Figura 5.23, observa-se como a porcentagem de O₂ no plasma influencia no comportamento da componente polar e dispersiva das amostras.

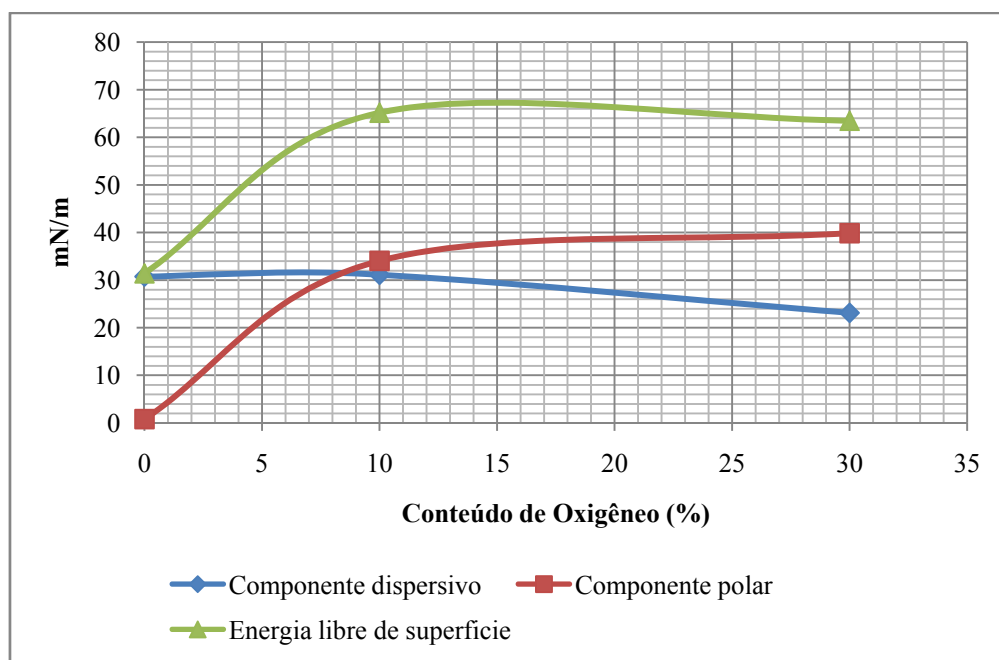


FIGURA 5.23 INFLUÊNCIA DA PORCENTAGEM DE O₂ NO COMPORTAMENTO DOS COMPONENTES POLARES E DISPERSIVOS DAS AMOSTRAS TRATADAS COM PLASMA

O tratamento com HMDSO produz incorporação de funcionalidades Si-O-Si na superfície. Ao mesmo tempo, o ângulo de contato final foi de 22,5 °, valor muito baixo, se for levado em conta que o HMDSO é um material hidrofóbico.

O HMDSO é conhecido pela sua capacidade de polimerizar no plasma de baixa pressão (BENÍTEZ et al., 2000; KOPUSTINSKAS et al., 2006) e pela sua alta reatividade

no plasma. De fato, na análise de FTIR (Figura 5.14), observam-se as bandas características dos grupos funcionais típicos do HMDSO PP; por isso, podemos afirmar que acontece a formação do polímero. Os resultados da análise goniométrica não correspondem, porém aos valores característicos da camada de HMDSO (que é um material com característica hidrofóbica, e os resultados obtidos são próprios de uma superfície hidrofílica). No equipamento utilizado (plasma de baixa pressão com eletrodos para *Reactive Ion Etching*, os íons positivos são acelerados na direção da superfície metálica, em detrimento do processo de deposição. Assim, ocorre a deposição, mas seguida de um processo de corrosão, resultando em uma superfície ativada, na qual os grupos funcionais ficam situados na superfície.

Quando o HMDSO está presente no plasma, não se verificou uma relação única entre o ângulo de contato e a força de adesão. Dito de outra maneira, não é possível afirmar que com menor ângulo de contato vai obter-se maior força de adesão. Isso acontece porque, embora seja uma condição necessária, a molhabilidade da superfície não é suficiente para garantir a força de adesão da união formada. O comportamento adesivo é influenciado também por outros fatores, como a morfologia da superfície e os grupos funcionais presentes, entre outros.

O tratamento com plasma também incrementou as características adesivas da superfície das borrachas analisadas. As borrachas tratadas com plasma apresentam uma diminuição significativa no ângulo de contato, se comparadas com as borrachas não tratadas. Isso provocou um aumento na força de adesão das juntas alumínio-borracha formadas. O material compósito com matriz de neoprene tratado, quando submetido a tratamento com plasma diminui seu ângulo de contato em $63,7^\circ$, obtendo-se um ângulo de contato com água deionizada de $29,2^\circ$. No entanto, a borracha butílica, quando tratada com plasma de Ar/O_2 , diminui seu ângulo de contato em $29,2^\circ$, e o ângulo de contato final é de $49,5^\circ$. A redução do ângulo de contato é muito maior no caso do neoprene, ou seja, a porcentagem de melhora do processo de adesão devida ao tratamento da borracha é muito maior nesse material.

Dos processos pesquisadas as propriedades adesivas das juntas metal-borracha melhoraram de maneira mais significativa com os parâmetros de trabalho expostos a seguir:

1. União alumínio - neoprene (60 % de melhora)

Tratamento do metal	Tratamento da borracha
Pressão Ar: 0,4 mbar	Pressão de Ar: 0,12 mbar
Pressão HMDSO: 0,08 mbar	Pressão de O ₂ : 0,48 mbar
Potência: 40 W	Potência: 60W
Tempo: 15 min	Tempo: 2min

2. União alumínio - borracha butílica (75 % de melhora)

Tratamento do metal	Tratamento da borracha
Pressão Ar: 0,4 mbar	Pressão de Ar: 0,27 mbar
Pressão HMDSO: 0,08 mbar	Pressão de O ₂ : 0,03 mbar
Potência: 40 W	Potência: 60W
Tempo: 15 min	Tempo: 2 min

As uniões adesivas com maior desempenho mecânico apresentaram falhas no substrato quando submetidas ao ensaio de adesão (*peel test*). Com os parâmetros de trabalho propostos, foi possível obter 75% de aumento na força de adesão, as juntas alumínio-borracha butílica obtidas apresentaram uma força de adesão por unidade de comprimento de 22,4 *kN/m*. Por sua vez, as juntas alumínio - neoprene apresentaram 60 % de melhora, foi obtida uma força por unidade de comprimento de 12,8 *kN/m*. Isso permite dizer que o processo de plasma desenvolvido é um procedimento eficaz para a melhora das características adesivas de juntas adesivas metal-borracha.

CONCLUSÕES

São conclusões do presente trabalho:

- 1) No processo de limpeza das superfícies do alumínio com plasma de baixa pressão, os resultados obtidos mostraram que o emprego de misturas Ar/O₂ com alto conteúdo de O₂ (95% de O₂/ 5% de Ar), é mais efetivo do que quando se usa Ar ou O₂ de maneira independente. Isso acontece porque o Ar modifica, por bombardeio físico, o substrato. No entanto, o plasma de O₂ potencializa reações químicas na superfície, com formação de produtos voláteis, que são extraídos da câmara de plasma pelo sistema de vácuo. Nas condições estudadas, porém, o oxigênio não é facilmente ionizável. A introdução de 5% de Ar ajuda a ionização do oxigênio pelo efeito *penning*, aumentando a quantidade de espécies reativas no plasma e melhorando os resultados de limpeza obtidos;
- 2) A limpeza da superfície do alumínio mediante o emprego de 95 % de O₂ no plasma permite obter um ângulo de contato de 9,5 °, o que representa um aumento na energia de superfície de até 66,57 mN/m (isso significa um incremento de 99,6%, se comparado com a energia de superfície do metal sem tratamento);
- 3) O incremento na energia da superfície das amostras tratadas com plasma é devido, fundamentalmente, ao aumento no componente polar da energia de superfície. Em relação às misturas Ar/O₂ (95 % de O₂) no processo de limpeza, o aumento da componente polar foi de 33,47mN/m;
- 4) O neoprene apresenta uma superfície hidrofóbica, com um ângulo de contato antes do tratamento de 93,0 °, mas quando tratado com plasma de Ar/O₂ (Pressão de Ar: 0,12 mbar; Pressão de O₂: 0,48 mbar; Potência 60 W, tempo 2 min), apresenta um ângulo de contato de 29,2 °.
- 5) A melhora na molhabilidade da superfície da borracha é um fator importante na melhora do desempenho das juntas adesivas formadas. Nas juntas adesivas alumínio-neoprene, o tratamento da borracha é responsável pelo aumento de até 40% na força de adesão;

- 6) A borracha butílica quando tratada com plasma de Ar/O₂, exibe um ângulo de contato de 49,5 °. Embora a esse material é menos suscetível a modificação com plasma se comparado com o neoprene, a influencia do tratamento com plasma no desempenho das juntas adesivas é importante. Nas juntas adesivas alumínio – borracha butílica o tratamento da borracha é responsável pelo aumento de até 25 % na força de adesão.
- 7) A molhabilidade do adesivo com a superfície é uma condição necessária para obter altas forças de adesão, mas não suficiente. Quando a superfície de um material é submetida à análise goniométrica, um elevado valor do ângulo de contato obtido indica que a união adesiva é fraca. Porém, com relação a ângulos de contatos baixos, essa análise não fornece resultados conclusivos;
- 8) A presença de funcionalidades Si-O-Si na superfície do alumínio, quando são adicionados 0,08 mbar de HMDSO no plasma, favorece em grande medida o processo de adesão. O siloxano atua como agente de acoplamento na superfície, o que produz um aumento significativo na força de adesão;
- 9) O processo desenvolvido permite obter juntas adesivas alumínio-borracha butílica com valores de força por unidade de comprimento de 22,4 kN/m (o que representa uma melhora de 75%, segundo os ensaios de *peel test* realizados). Esses valores podem ser considerados satisfatórios, se comparados com os reportados na literatura (Tabela 5.43);
- 10) O tratamento com plasma dos aderentes permite mudar o tipo de falha na união adesiva. É possível obter falhas no substrato, o que é altamente buscado por essas tecnologias;
- 11) O processo de plasma de baixa pressão constitui uma tecnologia seca e eficiente de modificação de superfície de alumínio e borrachas objetivando melhora o desempenho de juntas adesivas formadas destes dois materiais.

SUGESTÕES PARA PROXIMOS TRABALHOS

Apresentam-se, a seguir, sugestões para futuros trabalhos:

1. Empreender estudos de adesão com outros tipos de adesivo;
2. Trabalhar com pressões mais baixas no fluxo de HMDSO, usando uma bomba de difusão para favorecer o processo de deposição de camadas de HMDSO na superfície do alumínio;
3. Realizar pesquisas com outros tipos de borrachas (EPDM, SBR; etc)
4. Utilizar, para a modificação dos aderentes, outros tipos de plasma (plasma atmosférico, por exemplo);
5. Realizar estudos de adesão em juntas aço–borracha.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ADAMSON, A.W. *Physical chemistry of surfaces*. Chapter VII, New York:Wiley-Interscience, 1982.

AREFI-KHONSARI, F., TATOULIAN, M., SHAHIDZEADEH, N. AMOUROUX, J. *Plasmas Processing of Polymers*, R. D'Agostino et al (Eds) pp. 165-207, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1997.

AWAJA, F., GILBERT, M., KELLY, G., FOX, B., PIGRAM, P., *Adhesion of polymers*, Progress in polymer science, 34, p. 948-968, 2009.

BASIN V., *Advances in understanding the adhesion between solid substrates and organic coatings*. Progress in Organic Coating, v. 12 (3), p. 213-50, 1984

BELKIND, A. *Plasma Cleaning of Metals: Lubricant Oil Removal*. Metal Finishing, July, v. 94, n. 7, p. 19-22, Julho 1996.

BENITEZ F., MARTINEZ E., ESTEVE J. *Improvement of hardness in plasma polymerized hexamethyldisiloxane coatings by silica-like surface modification*. Thin Solid Films 377-378, 109-114, 2000.

BRAITHWAITE R., FRANKLIN N. *80 Years of Plasma*. Plasma Sources Science and Technology, v.18, n.1, 2009.

CHAPMAN B., *Glow discharge processes: Sputtering and Plasma Etching*. John Wiley & Sons, 1980

COURT R.S., SUTCLIFFE M.P.F., TAVACOLI S.M., *Ageing of the adhesive bonded joints- fracture and failure analysis using video imaging techniques*, International Journal of Adhesion and Adhesives, v.21, p. 455-463, 2001

CRITCHLOW G.W. e BREWIS D.M. *Review of surface pretreatments for aluminium alloys*.J. Adhesion and Adhesives, v. 16, p. 255 275, 1996

D'AGOSTINO R., *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers*.San Diego. Academic Press, INC, 1993, 526 p.

DAI X. J., CHURCH J. S., HUSON M. G. *Pulsed Plasma Polymerization of Hexamethyldisiloxane onto Wool: Control of Moisture Vapor Transmission Rate and Surface Adhesion*. Plasma Process. Polym, v. 6, p. 139–147, 2009

DENES F.S. and MANOLACHE S., *Macromolecular Plasma-Chemistry: An emerging field of polymer science*. Progress in Polymer Science, v. 29, p. 815-885, 2004.

DOMINGUEZ L; OLIVEIRA C; FERNANDES J.C.S; FERREIRA M.G.S; *IES on plasma polymerised coating used for plasma pré-treatment for aluminium alloys*. Electrochimica Acta, v. 47, p. 2253-2258, 2002.

DUTRA, JORGE CARLOS NARCISO, *Modificação da Superfície de Borracha EPDM pormeio de Processos a PlasmaFrio*, Campinas: Faculdade de EngenhariaQuímica, Universidade Estadual de Campinas. 2002. 187 p. Tese (Doutorado).

DUPRÉ A. *Théorie mécanique de la chaleur*. Paris: Gauthier-Villars; 1869.

EGITTO F. D., MATIENZO J.L. *Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement*. IBM J. Res. Develop. Vol. 38, No. 4. July 1994. Disponível no site: <http://www.research.ibm.com/journal/rd/384/egitto.pdf>. Acesso em: Janeiro 2007

EVANS ANALYTICAL GROUP. *Functional sites on non-polymeric materials: gas plasma treatment and surface analysis*. 4th State, Inc. and Evans Analytical Group, EAG Technical Note, 2003 Disponível no site: <http://www.4thstate.com/publications/4th%20State%20-CEA%20Tech%20Note.pdf>. Acesso em: Janeiro 2007.

FERNANDES, J.C.S, FERREIRA, M.G.S., HADDAW, D.B., GORUPPA, A., SHORT, R., DIXON, D.G. *Plasma-polymerized coatings used as pre-treatment for aluminum alloys*. Surface and Coatings Technology, n. 154, pag. 8-13. 2002

FOURCHES, G. *Application to surface treatments*. (An Overview of the Basic Aspects of Polymer Adhesion, part 2). Polymer Engineering and Science. v. 35, n. 12, p. 968. June 1995.

FOZZA, A.C, KLEMBERG-SAPIEHA, J.E., WERTHEIMER, M.R. *Vacuum Ultraviolet Irradiation of Polymers*. Plasmas and Polymers, v. 4, No 2/3, 1999

FOZZA, A.C., KRUSE, A., HOLLANDER, A., RICHARD, A., WERTHEIMER, M.R., *Vacuum ultraviolet to visible emission of some pure gases and their mixtures used for plasma processing*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films , v.16, n. 1, p. 72-7. January 1998

GARCIA, T. *Ativação de filme de hexametildisiloxano com o uso de plasma de baixa pressão e radiação UV*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, 2007. 86 p. Tese (Mestrado)

GEA, P.M., *Mojado em condiciones de no-equilibrio sobre superficies reales*. Granada. Departamento de Física Aplicada. Universidad de Granada, 2006, 128 p. Tese (Doutorado)

GOUJON M. , BELMONTE T., HENRION G. *Characterization of a capacitively coupled RF plasma for SiO₂ deposition: numerical and experimental results*. Thin Solid Films. V. 475, n 1-2, p. 118-123, 2005

HEGEMANN D., BRUNNER H., OEHR CH., *Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 208 p. 281–286, 2003.

IFAM, *Plasma technology and surfaces*. Fraunhofer Institute. Disponível no site: <http://www.ifam.fraunhofer.de/index.php?seite=/2804/klebertechnik/&lang=en> Acesso em: 5 de Mayo, 2010

KAPLAN, S.L. *Cold gas plasma and silanes*. Paper based on presentation to the Fourth International Symposium on Silanes and Other Coupling Agents, June 11-13, 2003, Orlando, FL Disponível no site: www.4thstate.com. Acesso em: November 2006

KOPUSTINSKAS V., MEŠKINIS Š., TAMULEVIČIUS S., ANDRULEVIČIUS M., ČIŽIŪTE B., NIAURA G. *Synthesis of the silicon and silicon oxide doped a-C:H films from hexamethyldisiloxane vapor by DC ion beam*. Surface & Coatings Technology 200 , 6240–6244, 2006.

KWOK D.Y., NEUMANN A.W., *Contact angle measurements and contact angle interpretation: Relevance to the thermodynamics adhesion*. Acid-Base Interactions, Vol.2, Boston, Ed. K.L.Mittal, p. 91-166, 2000

LENKINS, M.L., DAUSKARDT, R.H. and BRAVMAN, J.C. *Important factors for silane adhesion promoter efficacy: surface coverage, functionality and chain length*. J.Adhesion Sci. Technol. Vol. 18, No.13, pp.1497-1516; 2004.

LISTON E.M., MARTINU L., WERTHEIMER W.R., *Plasma surfaxce modification of polyners for improved adhesion: a critical review*. Plasma surface Modification of Polymers, M. Srobel, C. Lyons e K.L. Mittal (Eds), The Netherlands, p. 3-39, 1994.

LUZ A.P, RIBEIRO S., PANDOLFELLI V.C., *Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários*, Cerâmica v.54 n.330 São Paulo Apr./June 2008

MARQUES, F.C, OLIVEIRA, M.H, *Espectroscopia de plasma frio*. Disponível no site: http://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530_F590_F690_F809_f895/F809/F809_sem11_2002/992253.pdf Acesso em 22 de maio 2007.

MATTHIEU L., *Microtechnology - Dry etching*. Disponível no site: http://matthieu.lagouge.free.fr/microtechnology/dry_etch.html Acesso em 20 de Junho de 2010

MESKINIS S., KOPUSTINSKAS V., SLAPICAS K, GUDAITIS R., GUOBIENE A., TAMULEVICIUS., *Oxygen Ion Beam Etching of Diamond Like Carbon Films.*, Materials Science, v. 13, n.4, p. 282-285, 2007

MILLER, A. C., NOWLTON, M.T.K and BERG J.C. *The use of UNIFAC for the estimation of adhesion enhancement between polymers and mineral surfaces treated with silane coupling agents*. J.Adhesion Sci. Technol. v. 14, n.12, p.1471-1484; 2000.

MORATO G. M. *Borracha de Isobutileno Isopreno (IIR), Borracha de Clorobutil (CIIR) e Borracha de Bromobutil (BIIR)*. Disponível em: <http://www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-isobutileno-isopreno.php>. Acesso em Setembro de 2010

MONTES, F.J., *Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado*. Granada, Departamento de Física Aplicada, Universidad de Granada, 2009. 141p. Tese (Doutorado)

NASCIMENTO NETO, ENEAS RAMOS. *Utilização de plasma na Remoção de Óleo da Superfície de Alumínio*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. 2006. 111p. Tese (Mestrado).

OSS C.J.V., CHAUDHURY M.K, GOOD R. J. *Monopolar surfaces*. Advances in Colloid and Interface Science, n. 28: p. 35–64; 1987

PACKHAM D.E. *Adhesive technology and sustainability*. International Journal of Adhesion & Adhesives., 29 248–252, 2009.

PINTO M, R., *Estudo do processo de deposição e das propriedades estruturais e ópticas de filmes poliméricos preparados em plasmas de C₂H₂, C₂H₂-SF₆ e Hexametildisiloxano*, Campinas, Instituto de Física Gleb Watangin, UNICAMP, 1992. 154 p. Tese (Doutorado)

REYES, C., *Corrosão por plasma para tecnologias CMOS e microssistemas*, Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação, UNICAMP, 2003. 179 p, Tese (Doutorado)

SKRIVANEK T., *Optimizing the pretreatment of metal surfaces for bonding in vehicle construction*, Advancing Surface Science, 21, 5/2009. Disponível no site: <http://www.kruss.de/en/newsletter/newsletter-archives/2009/issue-21/application/application-01.html> Acesso 15 de Juno de 2010.

SHAHIDZADEH N., AREFI F., AMOUROUX J., *Characterization of the acid–base properties of NH₃ or O₂ plasma-treated polypropylene films and the effects of ageing*. Journal Material Chemistry. V. 5, n. 2, p. 229-236, 1995

SHAHIDZADEH N., AREFI-KHONSARI F., CHEHIMI M., AMOUROUX J. *Characterization of acid–base properties of polypropylene modified surfaces by means of XPS and CIA*. Surface Science. v. 352-354, p. 888-892, 1996

SARGENT J.P. Durability studies for aerospace applications using peel and wedge tests. International Journal of Adhesion & Adhesives, v. 25, p. 247–256, 2005

SCHWARZ, J., SCHMIDT, M., OHL, A., *Synthesis of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane (HMDSO) films by microwave discharge*, Surface and Coatings Technology 98 (1998) 859 – 864.

SUCHENTRUNK R., FUESSER H.J., STAUDIGL G., JONKE D., MEYER M. *Plasma surface engineering— innovative processes and coating systems*. Surface and Coatings Technology, v.112, p. 351-357, 1999.

SHENTON, M.J., STEVENS, G. C. *Surface modification of polymer surfaces: atmospheric plasma versus vacuum plasma treatments*. J. Phys. D: Appl. Phys. 34 2761-2768, 2001a.

SHENTON, M.J., LOVELL-HOARE, M.C.; STEVENS, G.C. *Adhesion enhanced of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment*. J. Phys D: Appl. Phys. 34 2754-2760, 2001b.

STROBEL, M., LYONS, C.S, MITTAL, K.L. *Plasma Surface Modification: Relevance to Adhesion*. Utrecht, The Netherlands, (1994). 288 p.

SUN, J. *Peel test for the study of the fiber polymer interface*. Toronto: Department of Chemical Engineering, University of Toronto, 2001, 100 p. Tese (Mestrado)

TERLINGEN, J.A.G. *Functionalization of surfaces*. Europlasma Technical paper. 2004
Disponível no site:
<http://acms.lodestar.be/europlasma/bestanden/EP%20TP%20Functionalization%20of%20polymer%20surfaces.doc.pdf>. Acesso em Dezembro 2006

VASCONCELOS P.V., LINO F.J., NETO R.J.L., HENRIQUE P., *Contribution of the phase-matrix interface to the behavior of aluminium filled epoxies*. Materials Science Forum, 455-456, 635, 2004

VILCHE PEÑA, A.F., *Filmes finos depositados em plasma de acetileno, etano, propano e benzeno. Preparação e propriedades*. Campinas: Departamento de Física Aplicada. Instituto de Física Gleb Watangin. UNICAMP. 1991. 146 p. Tese (Doutorado)

WANG F. , XU J., LUO H., WANG J. AND WANG Q., *A New Organofunctional Ethoxysilane Self-Assembly Monolayer for Promoting Adhesion of Rubber to Aluminum*. Molecules, v.14, p. 4087-4097, 2009

WALPOLE, R. E., *Probabilidade y estadística para ingeniería y ciencias*. México: Ed. Pearson, 2007.

WERTHEIMER, M.R., FOZZA, A.C., HOLLANDER, A. *Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas: the role of VUV radiation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. Vol 151, Issue 1-4, Pages 65-75, 1999

WU, S. *Polymer Interface and Adhesion*. Marcel Dekker, New York. 1982

YASUDA, H. *Plasma polymerization*. Orlando, Academic Press. 1985, 432 p

ZHANG X, FAN L., ZHAO X., ZHANG L., LIU L., ZOU Y., *Bonding Properties Between Nitrile-Butadiene Rubber and Aluminum Alloy Treated by Anodizing Methods*. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 112, p. 283–289 , 2009